

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-023092

(43)Date of publication of application : 27.01.2005

(51)Int.Cl. C08F220/18
C08F220/28
G03F 7/039
H01L 21/027

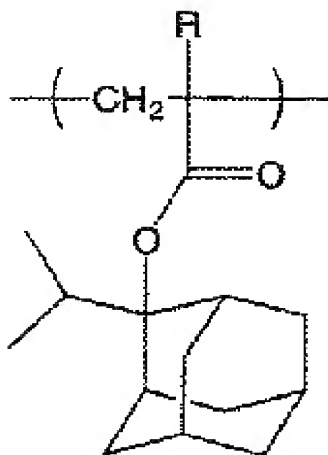
(21)Application number : 2003-166866 (71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.2003 (72)Inventor : UEDA TERUSHI
MOMOSE AKIRA
OTAKE ATSUSHI
FUJIWARA TADAYUKI

(30)Priority

Priority number : 2003127956 Priority date : 06.05.2003 Priority country : JP

(54) COPOLYMER



(1)

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin having excellent solubility in solvents, a method for producing the resin suitable for a resist composition, the resist composition having high sensitivity and high resolution and slight microgel in a solution, and to provide a method for forming a pattern having the high sensitivity and high resolution using the resist composition.

SOLUTION: The copolymer comprises a constituent unit represented by formula (1) (wherein, R denotes a hydrogen atom or a methyl group) and a constituent unit having a specific lactone skeleton. The method for

producing the copolymer comprises carrying out polymerization while dropping a solution prepared by dissolving monomers to be the constituent units of the copolymer and a polymerization initiator in an organic solvent into the organic solvent heated at the polymerization temperature. The resist composition comprises the copolymer. The method for forming the pattern comprises a step of coating the top surface of a substrate to be processed with the resist composition, a step of exposing the resist composition to light at ≤ 250 nm wavelength and a step of carrying out development with a developer.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

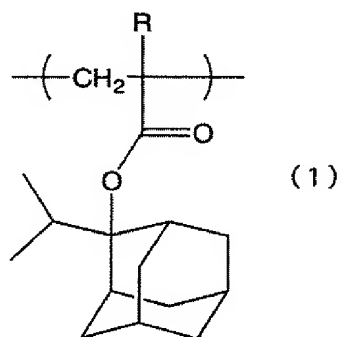
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

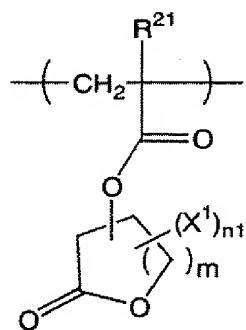
A copolymer which contains a constitutional unit expressed with a formula (1), and contains a constitutional unit which has at least a kind of lactone skeleton chosen from a group which consists of formula (2-1) – (2-6).

[Formula 1]

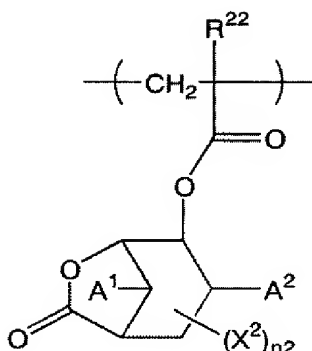


(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula (1).)

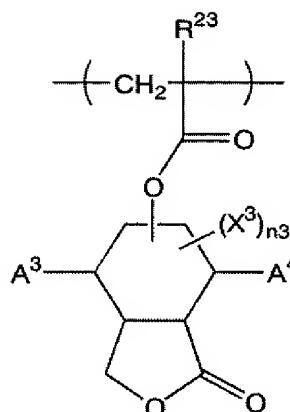
[Formula 2]



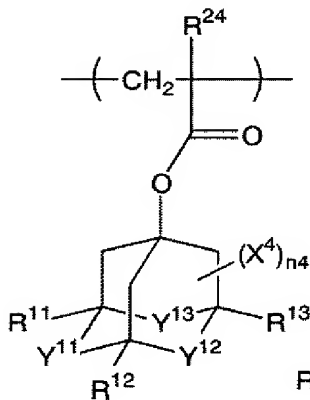
(2-1)



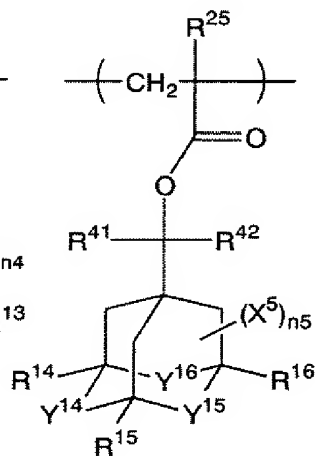
(2-2)



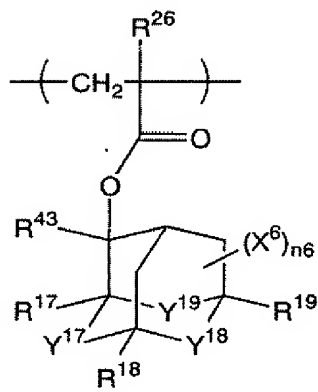
(2-3)



(2-4)



(2-5)



(2-6)

(R²² R²¹ among a formula (2-1) – a formula (2-6)) R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, And R¹⁹ expresses a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively, X¹, X², X³, X⁴, X⁵, Independently X⁶, respectively And a hydroxy group, a carboxy group, an amino group, and a cyano group, And the hydroxy group which may have at least one basis chosen from the group which consists of the acyl group and ester group of the carbon numbers 1–6 which may have a substituent, A carboxy group, an amino group, a cyano group or the alkyl group of the carbon numbers 1–6, an acyl group, an alkoxy group, or an ester group is expressed. Straight chain shape and branched state any may be sufficient as a substituent. n₁–n₆ express the integer of 0–4 independently, respectively, and m expresses 1 or 2. When n_N (N= 1–6) is two or

more, one sort or two sorts or more may be sufficient as X^N . R^{41} , R^{42} , and R^{43} express the alkyl group of a hydrogen atom, straight chain shape, or the branched state carbon numbers 1–8 independently, respectively.

Independently A^1 , A^2 , A^3 , and A^4 , respectively A hydrogen atom, . [whether an alkyl group of the carbon numbers 1–6, a hydroxy group, a carboxy group, or an ester group of the carbon numbers 1–6 is expressed, and] Or A^1 , A^2 and/or A^3 , and A^4 become together, and express a methylene chain $[-(CH_2)_k-]$ (k expresses an integer of 1–6)] of $-O-$, $-S-$, $-NH-$, or the carbon numbers 1–6. A methylene chain may have branching. Y^{11} , Y^{12} , and Y^{13} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

Y^{14} , Y^{15} , and Y^{16} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

Y^{17} , Y^{18} , and Y^{19} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

[Claim 2]

The copolymer according to claim 1, wherein ratios of a constitutional unit expressed with said formula (1) to all the constitutional units are 30 – 70–mol % and ratios of a constitutional unit for which it has at least a kind of lactone skeleton chosen from a group which consists of formula (2–1) – (2–6) are 30 – 70–mol %.

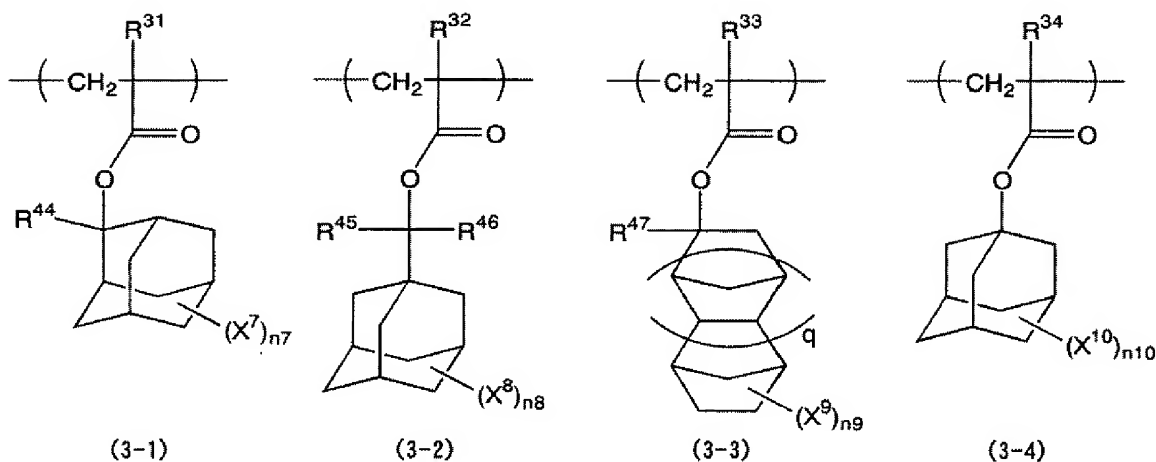
[Claim 3]

The copolymer according to claim 1 to 2 containing further a constitutional unit which has a polar substituent.

[Claim 4]

The copolymer according to claim 3, wherein a constitutional unit which has said polar substituent is at least one sort chosen from a group which consists of formula (3–1) – (3–4).

[Formula 3]



(R^{32} R^{31} among formula (3-1) – (3-4)) R^{33} and R^{34} express a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively, R^{44} , R^{45} , R^{46} , and R^{47} express the alkyl group of a hydrogen atom, straight chain shape, or the branched state carbon numbers 1–3 independently, respectively, Independently X^7 , X^8 , X^9 , and X^{10} , respectively A hydroxy group, The hydroxy group which may have at least one basis chosen from the group which consists of the acyl group and ester group of the carbon numbers 1–6 which may have a carboxy group, an amino group, a cyano group, and a substituent, A carboxy group, an amino group, a cyano group or the alkyl group of the carbon numbers 1–6, an acyl group, an alkoxy group, or an ester group is expressed.

Straight chain shape and branched state any may be sufficient as a substituent. $n7$ – $n10$ express an integer of 1–4 independently, respectively, and q expresses 1 or 2. when nN ($N=7$ – 10) is two or more, one sort or two sorts or more may be sufficient as X^N .

[Claim 5]

Ratios of a constitutional unit expressed with said formula (1) to all the constitutional units are 30 – 70–mol %, The copolymer according to claim 4, wherein a ratio of a constitutional unit which has a lactone skeleton is 25–70–mol % in total and a ratio of a constitutional unit expressed with at least one sort chosen from a group which consists of said formula (3-1) – (3-4) is 5–45–mol %.

[Claim 6]

The copolymer according to any one of claims 1 to 5, wherein average molecular weight is 1,000–100,000.

[Claim 7]

A manufacturing method of the copolymer according to claim 1 to 6 which polymerizes while a solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator which serve as a constitutional unit of a copolymer of this invention by polymerizing in an organic solvent is dropped into an organic solvent heated by polymerization temperature.

[Claim 8]

A resist composition containing the copolymer according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 9]

A chemical amplification type resist composition containing the copolymer according to any one of claims 1 to 6 and a photo-oxide generating agent.

[Claim 10]

A pattern formation method comprising:

A process of applying the resist composition according to any one of claims 8 to 9 on a processing substrate.

A process exposed with light with a wavelength of 250 nm or less.

A process developed using a developing solution.

[Claim 11]

The pattern formation method according to claim 10, wherein light used for exposure is an ArF excimer laser.

[Claim 12]

A pattern formation method comprising:

A process of applying the resist composition according to any one of claims 8 to 9 on a processing substrate.

A process exposed with an electron beam.

A process developed using a developing solution.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

Especially this invention relates to the copolymer used for the suitable chemical amplification type resist composition for micro processing which uses an excimer laser or an electron beam about a copolymer, its manufacturing method, a resist composition, and a pattern formation method.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In recent years, in the field of micro processing in manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal element, minuteness making is progressing quickly by progress of the lithography technology. As the technique of the minuteness making, generally, the short wavelength formation of an exposure light source is used, and, specifically, the exposure light source has been changing from the ultraviolet rays represented by the conventional g line (wavelength: 438 nm) and i line (wavelength: 365 nm) to DUV (Deep Ultra Violet).

[0003]

Now, a KrF excimer laser (wavelength: 248 nm) lithography technology is going to be introduced into a commercial scene, and the ArF excimer laser (wavelength: 193 nm) lithography technology which attained further short wavelength formation is also going to be introduced. F₂ excimer laser (wavelength: 157 nm) lithography technology is studied as next-generation art. It inquires energetically also about the electron beam lithography technology as a lithography technology of a little different type from these.

[0004]

As resist of high resolution to the light source or electron beam of such short wavelength, "chemical amplification type resist" is advocated by the International business machine (IBM) company, and improvement and development of this chemical amplification type resist are furthered energetically now.

[0005]

In the short wavelength formation of a light source, the resin used for resist is also obliged to the structural change. For example, in KrF excimer laser lithography, high polyhydroxy styrene of transparency and the resin which protected the hydroxyl group with the dissolution control group of acid dissociation nature are used to light with a wavelength of 248 nm. However, in ArF excimer laser lithography, these resin cannot necessarily say the transparency over light with a wavelength of 193 nm with it being enough, and cannot be used in many cases.

Therefore, transparent acrylic resin attracts attention to light with a wavelength of 193 nm as resist resin used in ArF excimer laser lithography. As such acrylic resin, the copolymer of the acrylic ester which has an adamantane skeleton in an ester part (meta), and the acrylic ester which has a lactone skeleton in an ester part (meta) is indicated by the patent documents 1-5, for example.

[0006]

However, it may interfere with preparation of a resist solution — these acrylic resin

does not have the enough solubility to the solvent at the time of preparing a resist solution in many cases, and the dissolution takes a long time, or a manufacturing process number increases because insoluble matter occurs. When the insoluble matter which the resin contained in a resist composition condenses temporally, and is called micro gel during resist solution preservation occurs and an omission occurs in a resist pattern, an open circuit, a defect, etc. of a circuit may be produced. The former was difficult for improving these faults, without sacrificing sensitivity and resolution.

[0007]

[Patent documents 1]

JP,10-207069,A

[Patent documents 2]

JP,2000-26446,A

[Patent documents 3]

JP,2001-240625,A

[Patent documents 4]

JP,2002-275215,A

[Patent documents 5]

JP,2003-64134,A

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention is high resolution in the manufacturing method of resin excellent in the solubility to a solvent, and such resin suitable for a resist composition, and high sensitivity, and an object of this invention is to provide the pattern formation method of high resolution by a resist composition with little micro gel in a solution, and the high sensitivity using this resist composition.

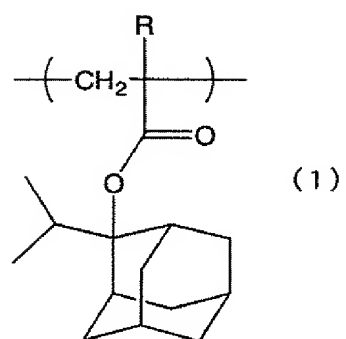
[0009]

[Means for Solving the Problem]

The first gist of this invention is in a copolymer which contains a constitutional unit expressed with a formula (1), and contains a constitutional unit which has at least a kind of lactone skeleton chosen from a group which consists of formula (2-1) – (2-6).

[0010]

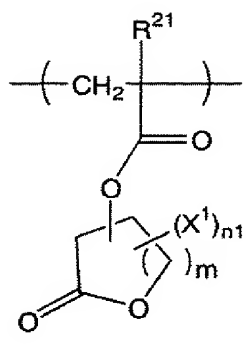
[Formula 4]



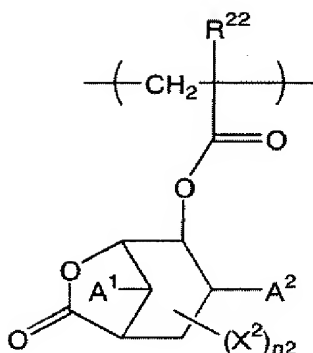
(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula (1).)

[0011]

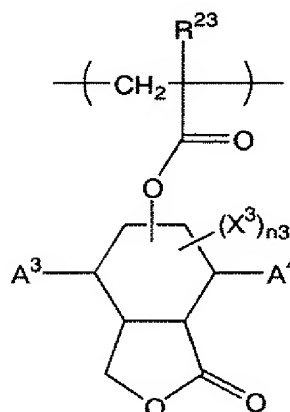
[Formula 5]



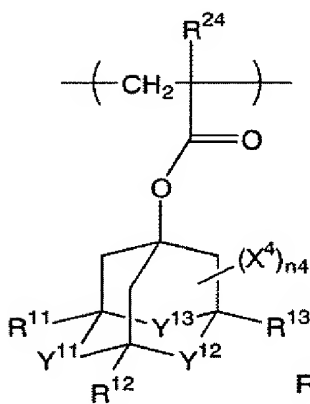
(2-1)



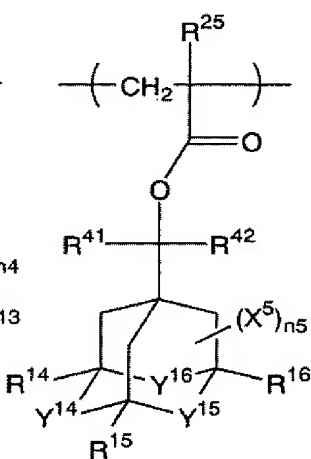
(2-2)



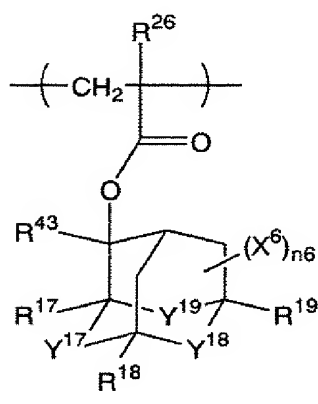
(2-3)



(2-4)



(2-5)



(2-6)

(R²² R²¹ among a formula (2-1) – a formula (2-6)) R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, And R¹⁹ expresses a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively, X¹, X², X³, X⁴, X⁵, Independently X⁶, respectively And a hydroxy group, a carboxy group, an amino group, and a cyano group, And the hydroxy group which may have at least one basis chosen from the group which consists of the acyl group and ester group of the carbon numbers 1–6 which may have a substituent, A carboxy group, an amino group, a cyano group or the alkyl group of the carbon numbers 1–6, an acyl group, an alkoxy group, or an ester group is expressed. Straight chain shape and branched state any may be sufficient as a substituent. n₁–n₆ express the integer of 0–4 independently, respectively, and m expresses 1 or 2. When n_N (N= 1–6) is two or more, one sort or two sorts or more may be sufficient as X^N. R⁴¹, R⁴², and R⁴³ express

the alkyl group of a hydrogen atom, straight chain shape, or the branched state carbon numbers 1–8 independently, respectively.

Independently A^1 , A^2 , A^3 , and A^4 , respectively A hydrogen atom, . [whether an alkyl group of the carbon numbers 1–6, a hydroxy group, a carboxy group, or an ester group of the carbon numbers 1–6 is expressed, and] Or A^1 , A^2 and/or A^3 , and A^4 become together, and express a methylene chain $[-(CH_2)_k-]$ (k expresses an integer of 1–6)] of $-O-$, $-S-$, $-NH-$, or the carbon numbers 1–6. A methylene chain may have branching. Y^{11} , Y^{12} , and Y^{13} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

Y^{14} , Y^{15} , and Y^{16} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

Y^{17} , Y^{18} , and Y^{19} express $-CH_2-$ or $-CO-O-$ independently, respectively, and at least one expresses $-CO-O-$ before long.

[0012]

The second gist of this invention is in a manufacturing method of a copolymer of the first invention that polymerizes while a solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator which serve as a constitutional unit of a copolymer of this invention by polymerizing in an organic solvent is dropped into an organic solvent heated by polymerization temperature.

The third gist of this invention is in a resist composition containing a copolymer of the first invention.

The fourth gist of this invention is in a pattern formation method which has a process of applying a resist composition of the third invention on a processing substrate, a process exposed with light with a wavelength of 250 nm or less, and a process developed using a developing solution.

[0013]

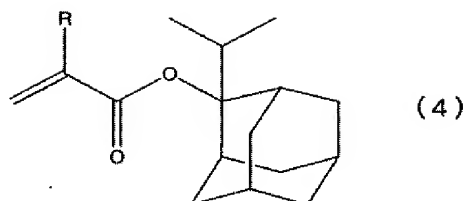
[Embodiment of the Invention]

The copolymer of this invention contains the constitutional unit expressed with said formula (1).

For example, the copolymer of this invention is obtained by carrying out copolymerization of the monomer containing the acrylic ester expressed with a formula (4) (meta). The number of the acrylic ester expressed with a formula (4) (meta) may be one, or that of it may be two.

[0014]

[Formula 6]



(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula (4).)

"Acrylic acid (meta)" is a general term for acrylic acid and methacrylic acid.

[0015]

The copolymer of this invention is preferred as resin for resist compositions, especially resin for chemical amplification type resist compositions, for example.

Hereafter, the case where the copolymer of this invention is resin for chemical amplification type resist compositions is explained.

[0016]

Character which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid, and dry etching resistance are required of resin for chemical amplification type resist compositions. A constitutional unit shown by said formula (1) has outstanding solubility over an organic solvent, heat resistance, high dry etching resistance, and the character that becomes meltable to an alkaline aqueous solution in an operation of acid.

[0017]

An acrylic acid derivative which has a dry-etching-resistance improvement group publicly known as a chemical amplification type positive resist, and an acid dissociation nature group in this invention until now in a monomer shown by said formula (4) (meta), And (meta) if needed, carboxylic acid which has an ethylene nature double bond meltable to alkali (water) solutions, such as acrylic acid, maleic acid, and fumaric acid, a publicly known monomer used for manufacture of an acrylic resin, etc. are combined suitably, copolymerization can be carried out, and it can use.

[0018]

As the aforementioned acrylic acid derivative (meta), for example (meta) Acrylic acid tert-butyl, (Meta) Acrylic acid tetrahydropyranyl, acrylic acid (meta) tetrahydrofuranyl,

(Meta) Acrylic acid 1-methylcyclohexyl, acrylic acid (meta) 1-methyl adamantyl, (Meta) Acrylic acid ethoxyethyl, acrylic acid (meta) ethoxypropyl, (Meta) Acrylic ester which protected a hydroxyl group of carboxyl groups, such as ester of acrylic acid and 2-hydroxy-3-PINANON, by an acid dissociation nature substituent (meta), Or (meta) acrylic acid adamantyl, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid naphthyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta) 3-oxocyclohexyl, (Meta) Acrylic acid bicyclo[2.2.1] heptyl, acrylic acid (meta) tricyclo deca nil, (Meta) Acrylic ester (meta) etc. which protected a hydroxyl group of carboxyl groups, such as ester of acrylic acid and a terpeneol and ester of acrylic acid (meta) and 3-bromoacetone, by an acid nondissociative substituent are mentioned.

[0019]

As carboxylic acid which has an ethylene nature double bond meltable to an alkali (water) solution, Acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, norbornene, or its part For example (meta), an alkyl group, An alkyloxy group, a hydroxyl group, a hydroxyalkyl group, a carboxy group, And a norbornene derivative replaced by an alkyloxy carbonyl group etc., Vinyl ether derivatives, such as ethyl vinyl ether, cyclohexylvinyl ether, and hydroxyethyl vinyl ether, Styrene derivatives, such as styrene, PARAHIDOROKISHI styrene, PARAMETOKISHI styrene, and Para tert-butoxystyrene, a maleic anhydride, etc. can be mentioned.

[0020]

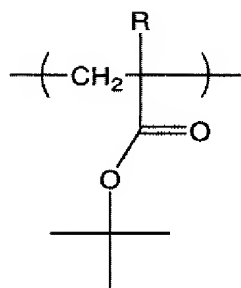
As an example of a publicly known monomer used for manufacture of an acrylic resin, (Meta) Acrylic acid or a hydrogen atom of these carboxy groups Methyl, Ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, tert-butyl, n-hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, lauryl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, 2-hydroxyethyl, An acrylic acid derivative (meta) etc. which were replaced by bases, such as norbornyl, tricyclo deca nil, adamantyl, 2-methyl-2-adamantyl, tetrahydropyranyl, and tetrahydrofuranyl, can be mentioned.

[0021]

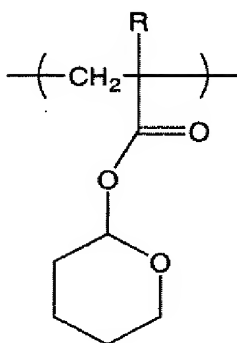
a constitutional unit which has an unstable basis in other acid with a constitutional unit which has a basis (basis from which it is easy to be desorbed in an operation of acid) with a copolymer of this invention unstable in acid expressed with said formula (1) -- one sort -- or two or more sorts may be contained. As a constitutional unit which has an unstable basis, a constitutional unit expressed with formula (6-1) - (6-19) is mentioned to acid, for example.

[0022]

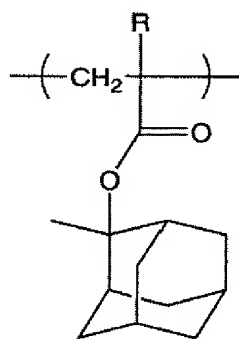
[Formula 7]



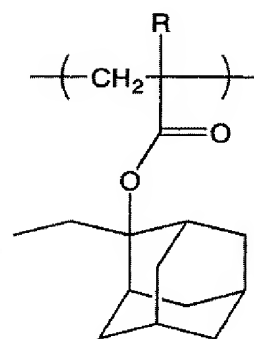
(6-1)



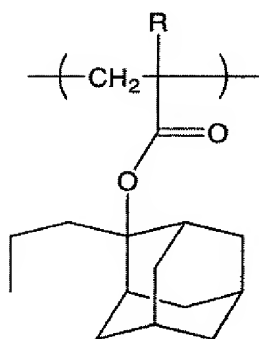
(6-2)



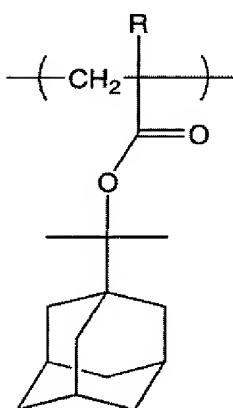
(6-3)



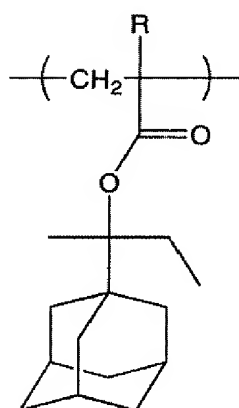
(6-4)



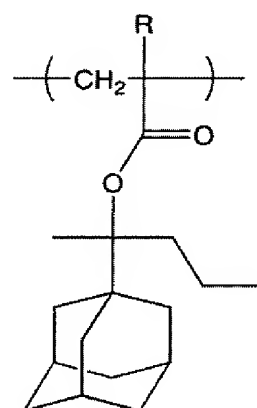
(6-5)



(6-6)



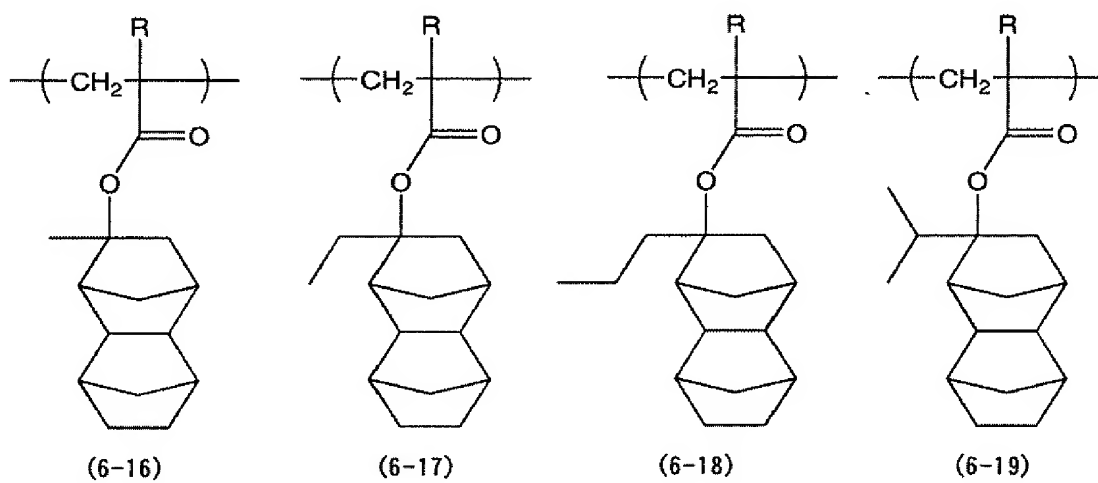
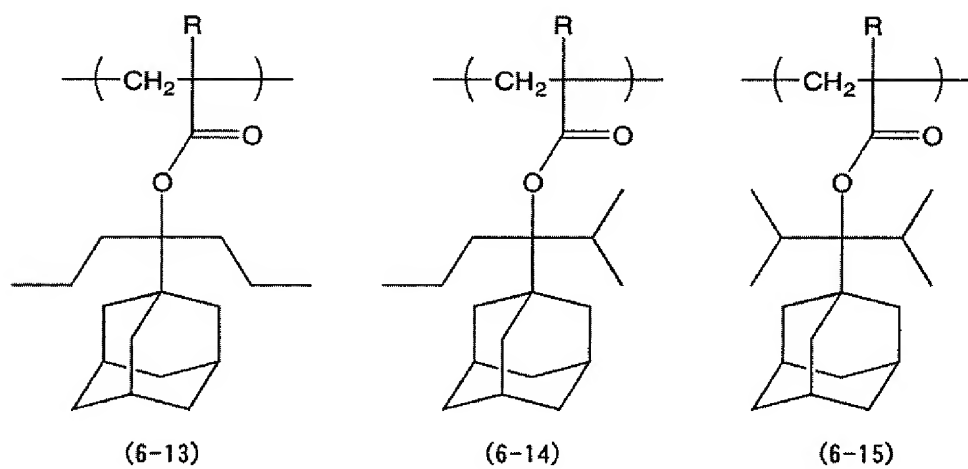
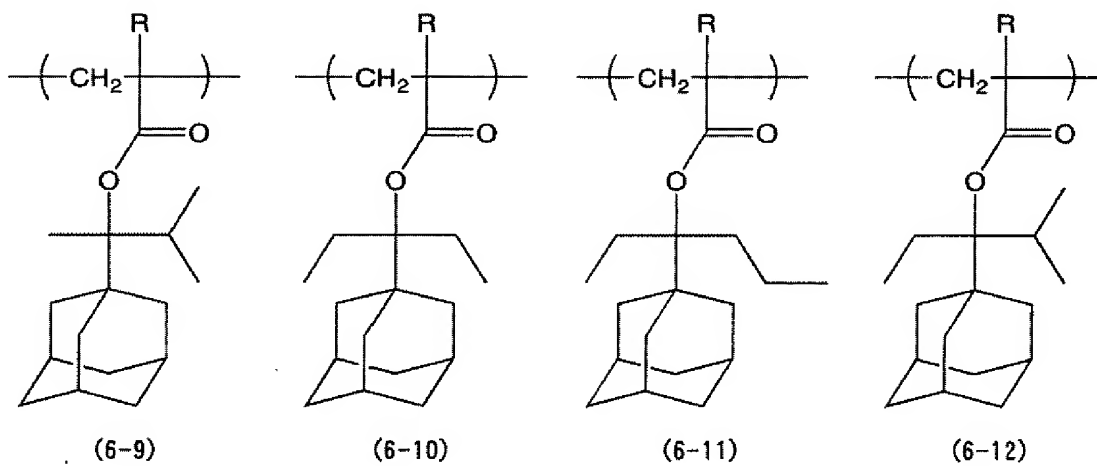
(6-7)



(6-8)

[0023]

[Formula 8]



(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (6-1) – (6-19).)

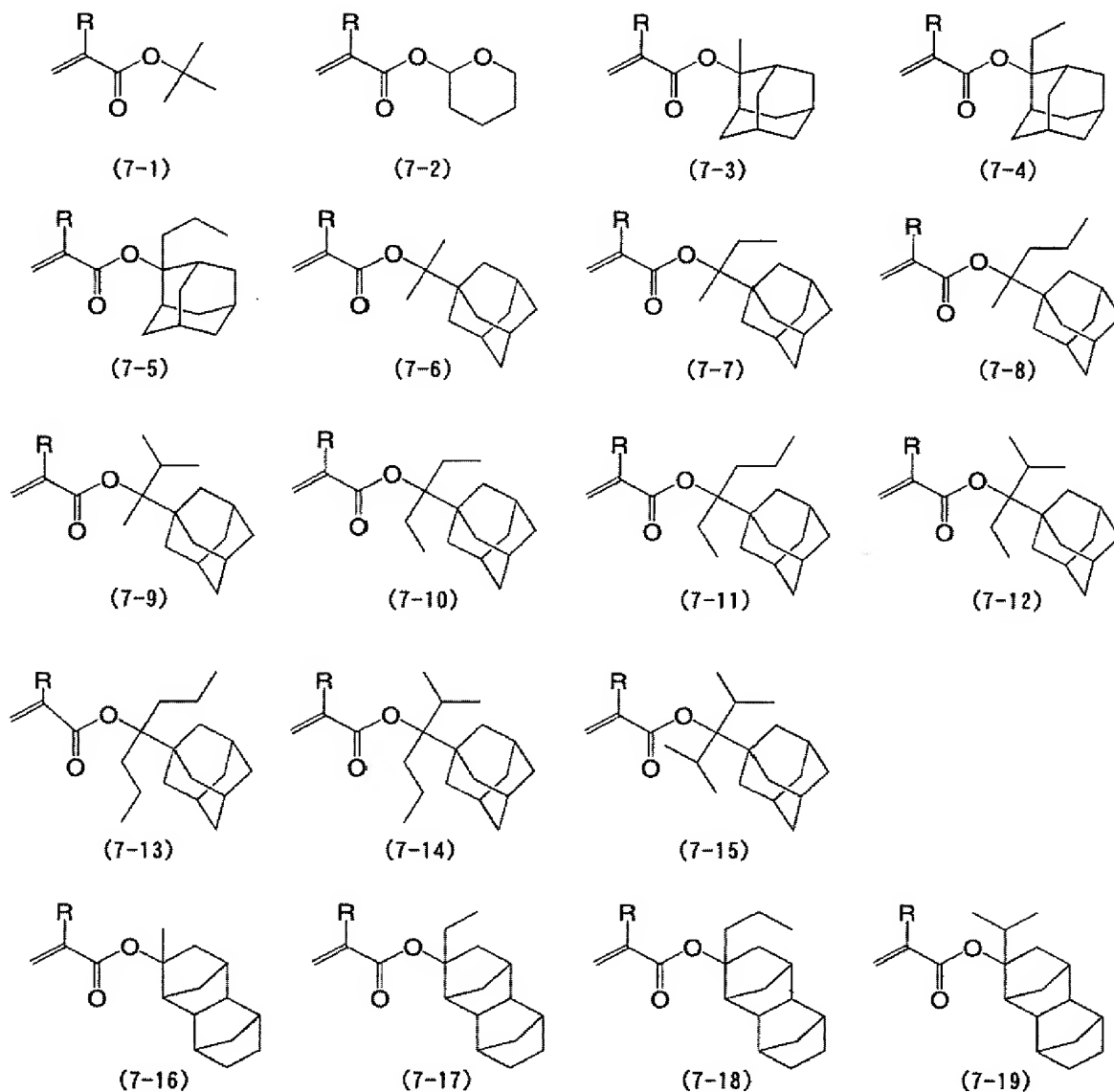
Especially, the constitutional unit expressed with said formula (6-3) – (6-19) from the point that the dry etching resistance needed for resist is high is preferred.

[0024]

The constitutional unit expressed with said formula (6-1) – (6-19) is acquired by carrying out copolymerization of the monomer expressed for example, with formula (7-1) – (7-19), respectively etc.

[0025]

[Formula 9]



(R⁷¹ expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (7-1) – (7-19).)

[0026]

The copolymer of this invention contains the constitutional unit (it may be hereafter called the constitutional unit which has a lactone skeleton) which has at least a kind of lactone skeleton chosen from the group which consists of said formula (2-1) – (2-6). One sort or two sorts or more may be sufficient as the constitutional unit which has a lactone skeleton.

[0027]

The constitutional unit which has a lactone skeleton is excellent in the adhesion over a substrate face etc. When it has a protective group from which these constitutional units are desorbed with acid, it has the more outstanding sensitivity. When [of the number of carbon atoms which it has to all the atomic numbers in these constitutional units] comparatively (henceforth carbon density) high, it has the more outstanding dry etching resistance.

[0028]

As for n1 in a formula (2-1), it is preferred that it is 0 from the point that the solubility to an organic solvent is high.

As for m in a formula (2-1), it is preferred from a point of sensitivity and resolution that it is 1.

As A¹ in a formula (2-2), and A², it becomes together, -CH₂- is preferred from a point that dry etching resistance is high, and -[from a point that solubility to an organic solvent is high] O- is preferred.

As for n2 in a formula (2-2), it is preferred that it is 0 from a point that dry etching resistance is high.

As A³ in a formula (2-3), and A⁴, from a point that dry etching resistance is high, -CH₂- is preferred and -[from a point that solubility to an organic solvent is high] O- is preferred. As for n7 in a formula (2-3), it is preferred that it is 0 from a point that dry etching resistance is high.

As R¹¹ in a formula (2-4), R¹², and R¹³, a point that solubility to an organic solvent is high to a hydrogen atom is preferred.

It is preferred that one is -CO-O- and the two [remaining] are -CH₂- from a point that adhesion to a substrate face etc. is high, as Y¹¹ in a formula (2-4), Y¹², and Y¹³.

As for n4 in a formula (2-4), it is preferred that it is 0 from a point that dry etching resistance is high.

As R⁴¹ in a formula (2-5), and R⁴², a methyl group from a point of sensitivity and resolution, an ethyl group, and an isopropyl group are preferred.

As R¹⁴ in a formula (2-5), R¹⁵, and R¹⁶, a point that solubility to an organic solvent is high to a hydrogen atom is preferred.

It is preferred that one is -CO-O- and the two [remaining] are -CH₂- from a point that adhesion to a substrate face etc. is high, as Y¹⁴ in a formula (2-5), Y¹⁵, and Y¹⁶.

As for n5 in a formula (2-5), it is preferred that it is 0 from a point that dry etching resistance is high.

As R⁴³ in a formula (2-6), a methyl group from a point of sensitivity and resolution, an

ethyl group, and an isopropyl group are preferred.

As R^{17} in a formula (2-6), R^{18} , and R^{19} , a point that solubility to an organic solvent is high to a hydrogen atom is preferred.

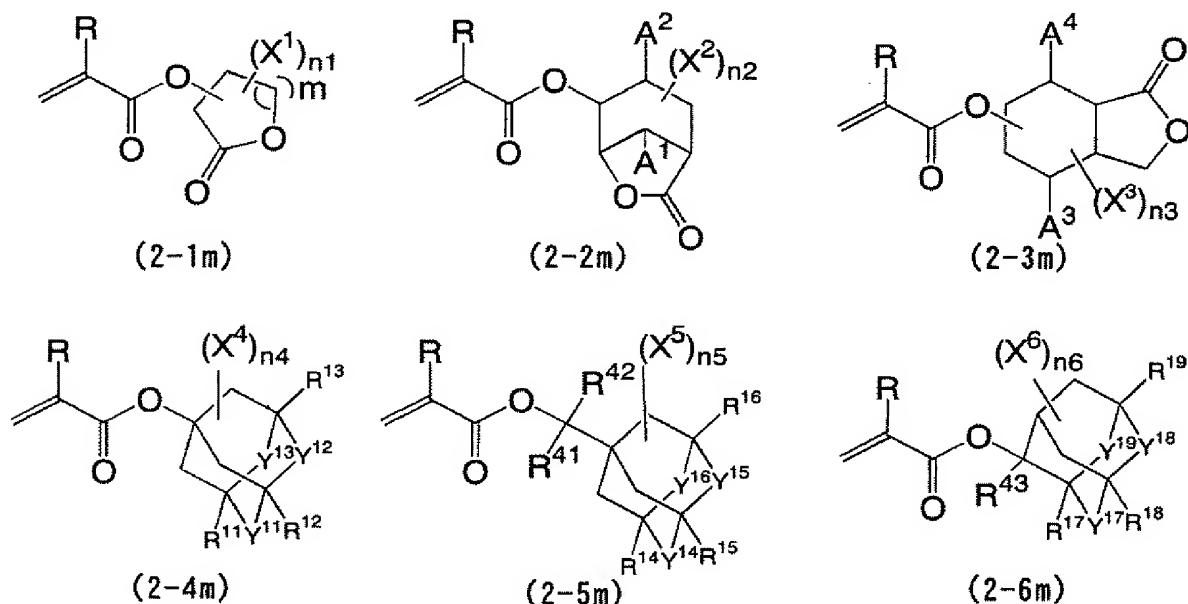
It is preferred that one is $-\text{CO}-\text{O}-$ and the two [remaining] are $-\text{CH}_2-$ from a point that adhesion to a substrate face etc. is high, as Y^{17} in a formula (2-6), Y^{18} , and Y^{19} . As for n_6 in a formula (2-6), it is preferred that it is 0 from a point that dry etching resistance is high.

[0029]

What is necessary is just to carry out copolymerization of the monomer which has a formula (two to 1 m), and a lactone skeleton – (two to 6 m), for example, in order to introduce into a copolymer a constitutional unit which has a lactone skeleton. A monomer which has a lactone skeleton can be used combining two or more sorts one sort or if needed.

[0030]

[Formula 10]



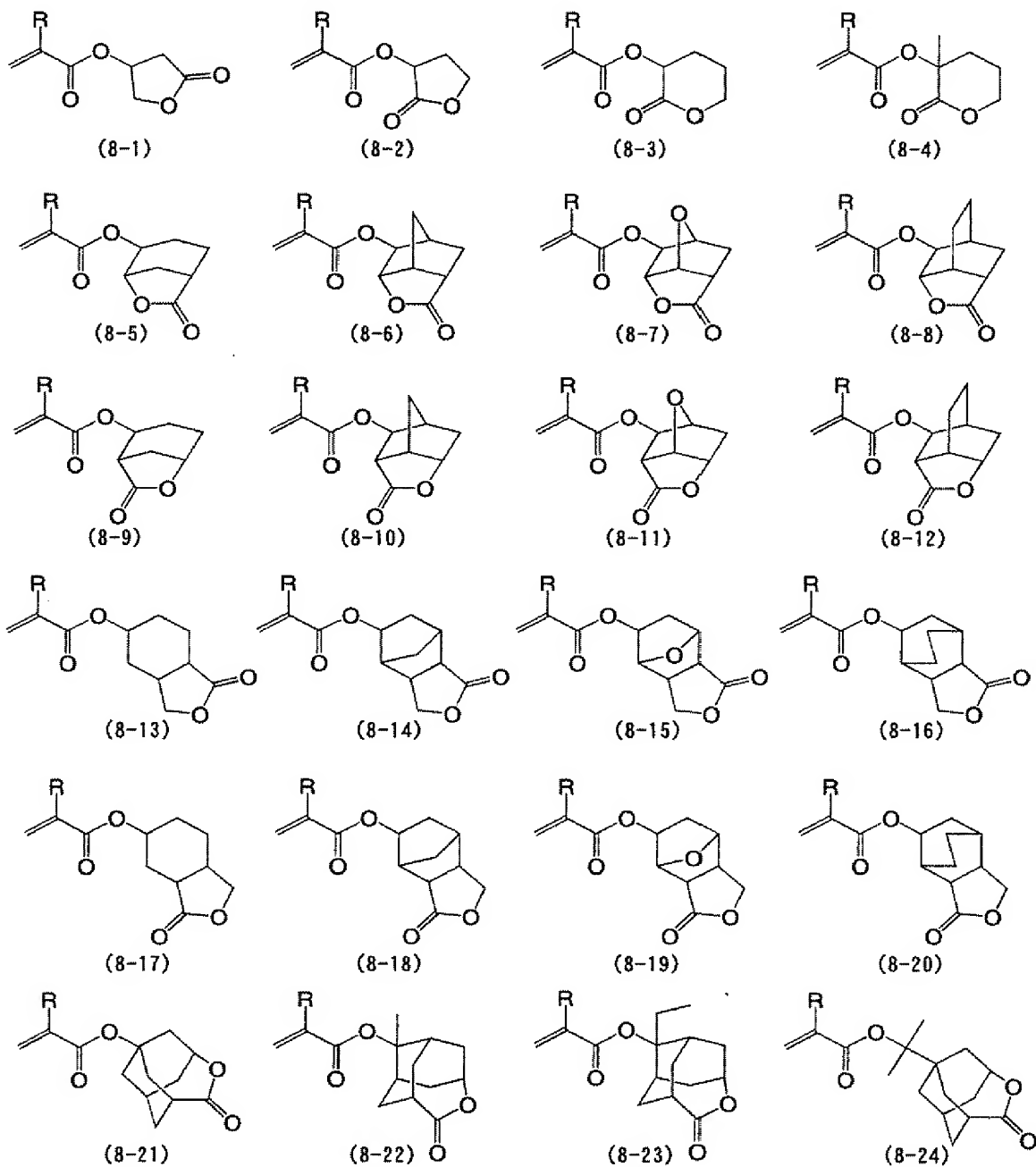
(R expresses a hydrogen atom or a methyl group, and $X^1 - X^6$, $n_1 - n_6$, $A^1 - A^4$, $Y^{11} - Y^{19}$, $R^{11} - R^{19}$ and $R^{41} - R^{43}$ are synonymous with a formula (2-1) – a formula (2-6).)

[0031]

Specifically as a monomer which has a lactone skeleton, the monomer expressed with formula (8-1) – (8-24) is mentioned. These monomers are the concepts containing all the conformers and optical isomers, and can be used as pure isomers and those mixtures.

[0032]

[Formula 11]



(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (8-1) – (8-24).)

[0033]

As a monomer which has a lactone skeleton, a monomer expressed with said formula (8-1) from a point of sensitivity is preferred especially, A monomer expressed with said formula (8-6), (8-10), (8-14), (8-18), and (8-21) from a dry etching resistance point is preferred, and a monomer expressed with said formula (8-7), (8-11), (8-15), and (8-19) from a soluble point to an organic solvent is preferred.

[0034]

A minimum is a point of sensitivity and resolution about a ratio of a constitutional unit expressed with said formula (1) in a copolymer, more than 15 mol % is preferred, more than 30 mol % is more preferred, and more than 40 mol % especially is preferred. It is a soluble point to adhesion and an organic solvent to a substrate face etc., a maximum of less than 90 mol % is preferred, is more preferred, and is preferred. [of less than 60 mol % / especially] [of less than 70 mol %]

[0035]

When a copolymer consists of a constitutional unit expressed with said formula (1), and a constitutional unit which has a lactone skeleton about a ratio of a constitutional unit which has a lactone skeleton in a copolymer, more than 10 mol % of a minimum is preferred, more than its 30 mol % is more preferred, and more than its 35 mol % especially is preferred. A maximum of less than 90 mol % is preferred, is more preferred, and is preferred. [of less than 60 mol % / especially] [of less than 70 mol %]

[0036]

A constitutional unit as which a copolymer is expressed in said formula (1) about a ratio of a constitutional unit which has a lactone skeleton in a copolymer, When consisting of a constitutional unit which has a lactone skeleton, and other constitutional units, more than 10 mol % of a minimum is preferred, more than its 25 mol % is more preferred, and more than its 30 mol % especially is preferred. A maximum of less than 90 mol % is preferred, is more preferred, and is preferred. [of less than 60 mol % / especially] [of less than 70 mol %]

[0037]

As for a copolymer of this invention, it is preferred that resist pattern rectangle nature contains a constitutional unit which has a polar group with a constitutional unit expressed with a formula (1) and a constitutional unit which has a lactone skeleton from a good point. A constitutional unit which has a polar group is good also as two or more sorts also as one sort. More than 5 mol % of a minimum of a ratio of a

constitutional unit which has a polar group is preferred from a point of resist pattern rectangle nature, and more than its 10 mol % is more preferred. More than 10 mol % is preferred from a soluble point to an organic solvent, and more than 15 mol % is more preferred. More than 15 mol % is preferred from a point of micro gel suppression, and more than 20 mol % is more preferred. Less than 70 mol % of a maximum of a ratio of a constitutional unit which has a polar group is preferred from a point of sensitivity and resolution, it is more preferred, and is preferred. [of less than 45 mol % / especially] [of less than 55 mol %]

[0038]

When it has a protective group from which a copolymer containing a polar group is desorbed with acid, it has the more outstanding sensitivity. When these constitutional units contain high carbon density, it has the more outstanding dry etching resistance. Although there is no limitation as a constitutional unit which has a polar group, a constitutional unit expressed especially with said formula (3-1) – (3-4) from sensitivity or a dry etching resistance point is preferred.

[0039]

X⁷ has a hydroxy group and a preferred cyano group from a point of solubility to an organic solvent, and pattern shape rectangle nature among a formula (3-1), and, as for n₇, it is preferred from a point of pattern shape rectangle nature that it is 1.

Among a formula (3-2), X⁸ has a hydroxy group and a preferred cyano group from a point of solubility to an organic solvent, and pattern shape rectangle nature, and a methyl group, an ethyl group, and an isopropyl group are preferred from a point of sensitivity and resolution as R⁴⁵ and R⁴⁶. As for n₈, it is preferred from a point of pattern shape rectangle nature that it is 1.

Among a formula (3-3), X⁹ has a hydroxy group and a preferred cyano group from a point of solubility to an organic solvent, and pattern shape rectangle nature, and a methyl group, an ethyl group, and an isopropyl group are preferred from a point of sensitivity and resolution as R⁴⁷. A soluble point to an organic solvent to a hydrogen atom is preferred. As for n₉, it is preferred from a point of pattern shape rectangle nature that it is 1. As for q, it is preferred from a soluble point to an organic solvent that it is 0. It is preferred that it is 1 from a point that dry etching resistance is high. X¹⁰ has a hydroxy group and a preferred cyano group from a point of solubility to an organic solvent, and pattern shape rectangle nature among a formula (3-4), and, as for n₁₀, it is preferred from a point of pattern shape rectangle nature that it is 1.

[0040]

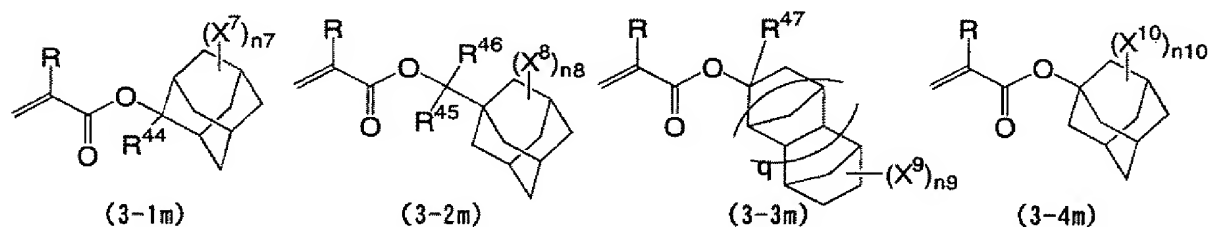
What is necessary is just to carry out copolymerization of the monomer which has a

polar group, for example, in order to introduce into a copolymer a constitutional unit which has a polar group. A monomer which has a polar group can be used combining two or more sorts one sort or if needed.

As such a monomer, formula (three to 1 m) – (three to 4 m) is mentioned.

[0041]

[Formula 12]



(R expresses hydrogen or a methyl group.) Other signs are synonymous with formula (3-1) – (3-4).

[0042]

A polar group by the monomer which it has as a compound except said, For example, methyl acrylate (meta), ethyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic acid n-propyl, acrylic acid (meta) isopropyl, (Meta) Butyl acrylate, isobutyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) t-butyl (it may express the following tBMA), (Meta) Acrylic acid methoxymethyl, acrylic acid (meta) n-propoxyethyl, (Meta) Acrylic acid i-propoxyethyl, acrylic acid (meta) n-butoxyethyl, (Meta) Acrylic acid i-butoxyethyl, acrylic acid (meta) t-butoxyethyl, (Meta) Acrylic acid 2-ethoxyethyl, acrylic acid (meta) 1-ethoxyethyl, (Meta) Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid (meta) isobornyl, (Meta) Acrylic acid 1-adamantyl, acrylic acid (meta) tricyclo deca nil, acrylic acid (meta) dicyclopentadienyl, acrylic acid (meta) tricyclo deca nil, acrylic acid (meta) tetracyclo dodecanyl, the acrylic acid (meta) 2 and 2, 2-trifluoroethyl, (Meta) Acrylic acid 2,2,3,3-tetrafluoro n-propyl, (Meta) Acrylic acid 2,2,3,3,3-pentafluoro n-propyl, alpha-(Tori) fluoro[alpha-(Tori) fluoro/ methyl / methylacrylate and ethyl] methylacrylate, alpha-(Tori) fluoro 2-ethylhexyl methylacrylate, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid n-propyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid i-propyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid n-butyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid

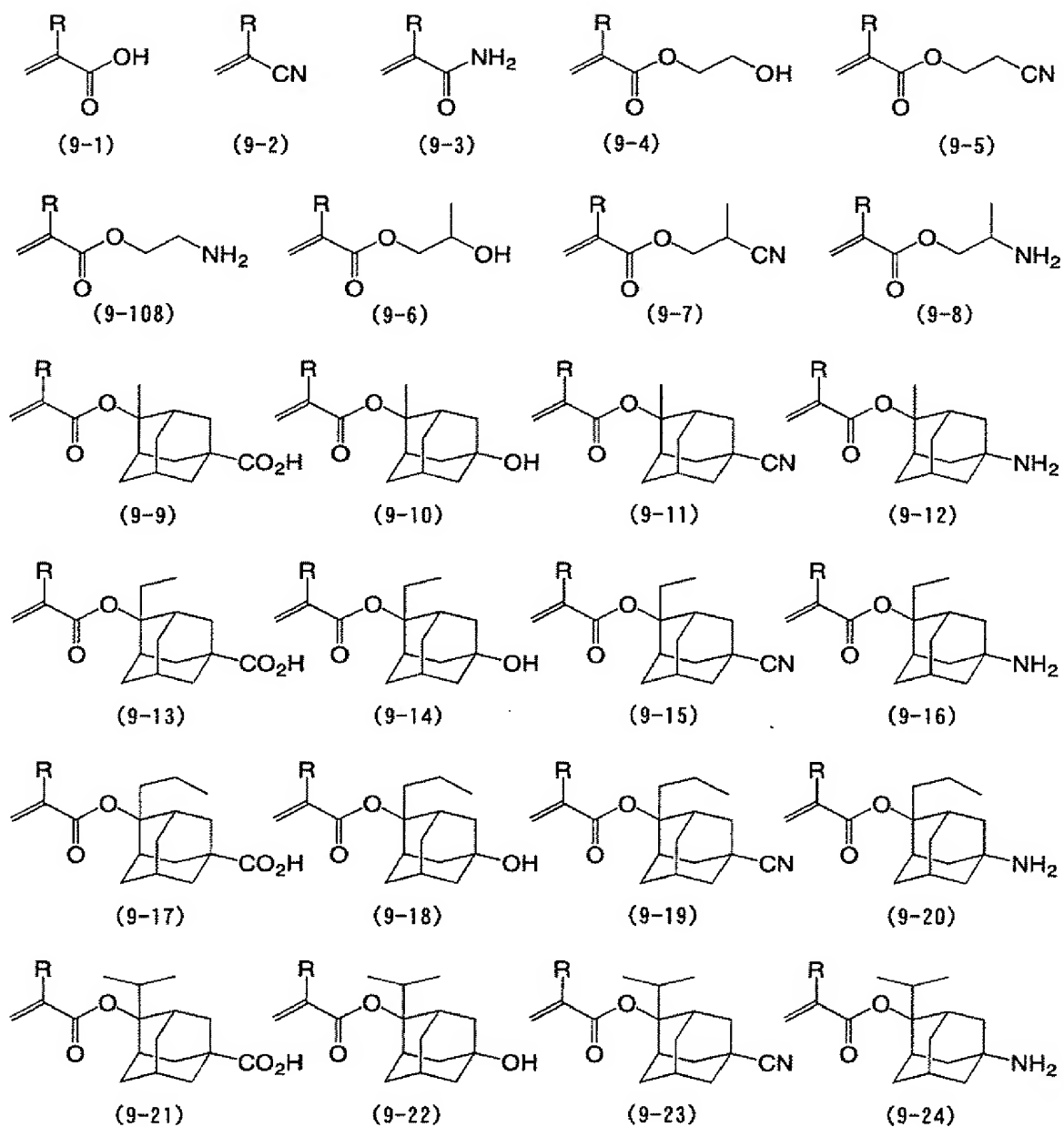
i-butyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid t-butyl, alpha-(Tori) fluoro[alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid methoxymethyl and ethoxyethyl] methylacrylate, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid n-propoxyethyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid i-propoxyethyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid n-butoxyethyl, alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid i-butoxyethyl, And acrylic ester with a straight chain or branching structures (meta), such as alpha-(Tori) fluoro methylacrylic acid t-butoxyethyl, and maleic acid, a maleic anhydride. Although it is usable in unsaturated carboxylic acid, such as itaconic acid and itaconic acid anhydride, a carboxylic anhydride and N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, VCM/PVC, and vinyl pyrrolidone, (Meta) Acrylic acid, acrylonitrile (meta), acrylamide (meta), (Meta) Acrylic acid hydroxyalkyl, acrylic acid (meta) cyano alkyl, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid amino alkyl and acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid isobornyl, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid adamantyl, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid tricyclo deca nil, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid dicyclopentadienyl, (Meta) The derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid tricyclo deca nil, and the derivative which has a polar substituent on the cyclic hydrocarbon group of acrylic acid (meta) tetracyclo dodecanyl are preferred.

[0043]

Specifically as a monomer which has a polar group, a monomer expressed with formula (9-1) – (9-109) is mentioned. These monomers are the concepts containing all the conformers and optical isomers, and can be used as pure isomers and those mixtures.

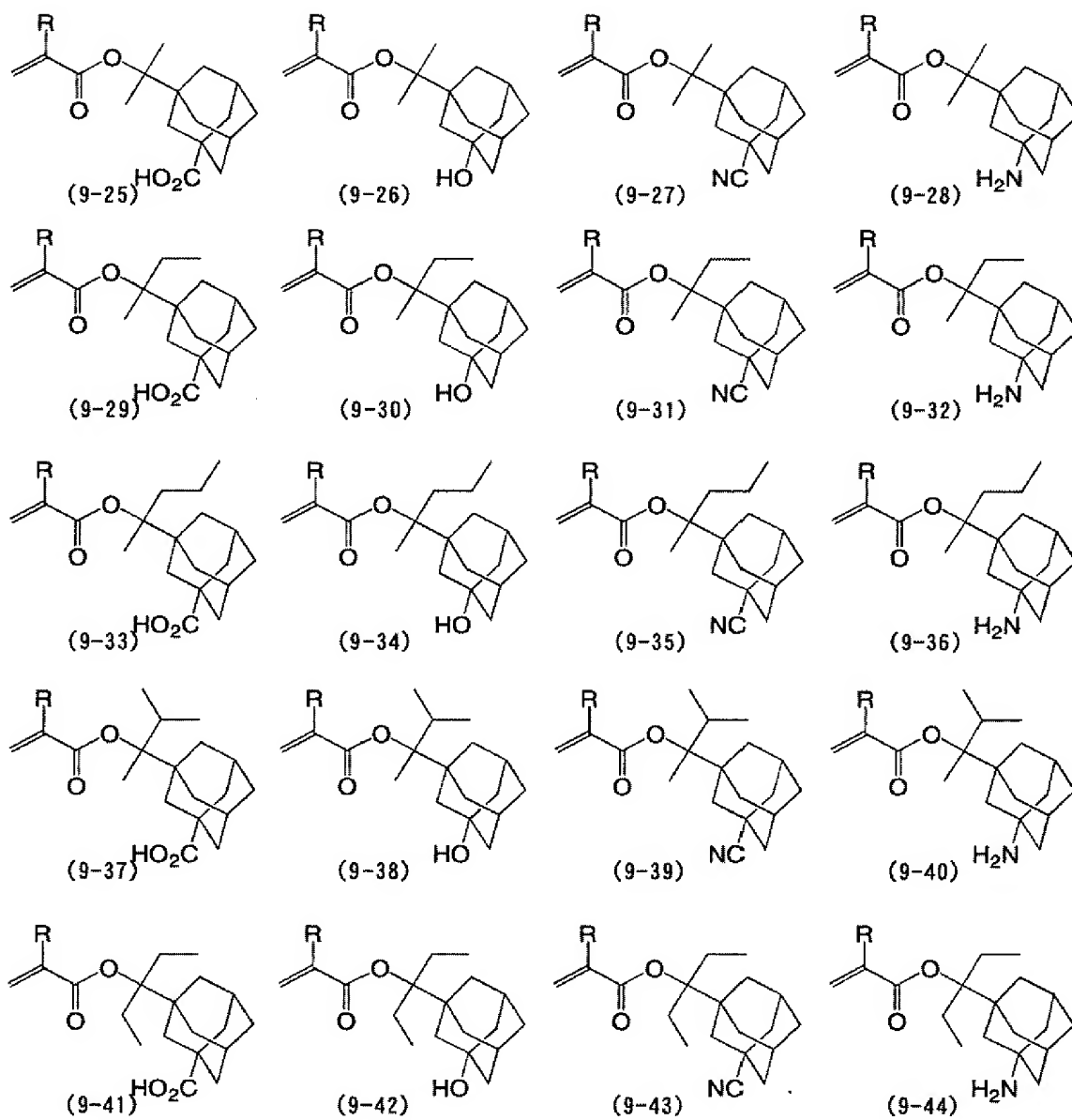
[0044]

[Formula 13]



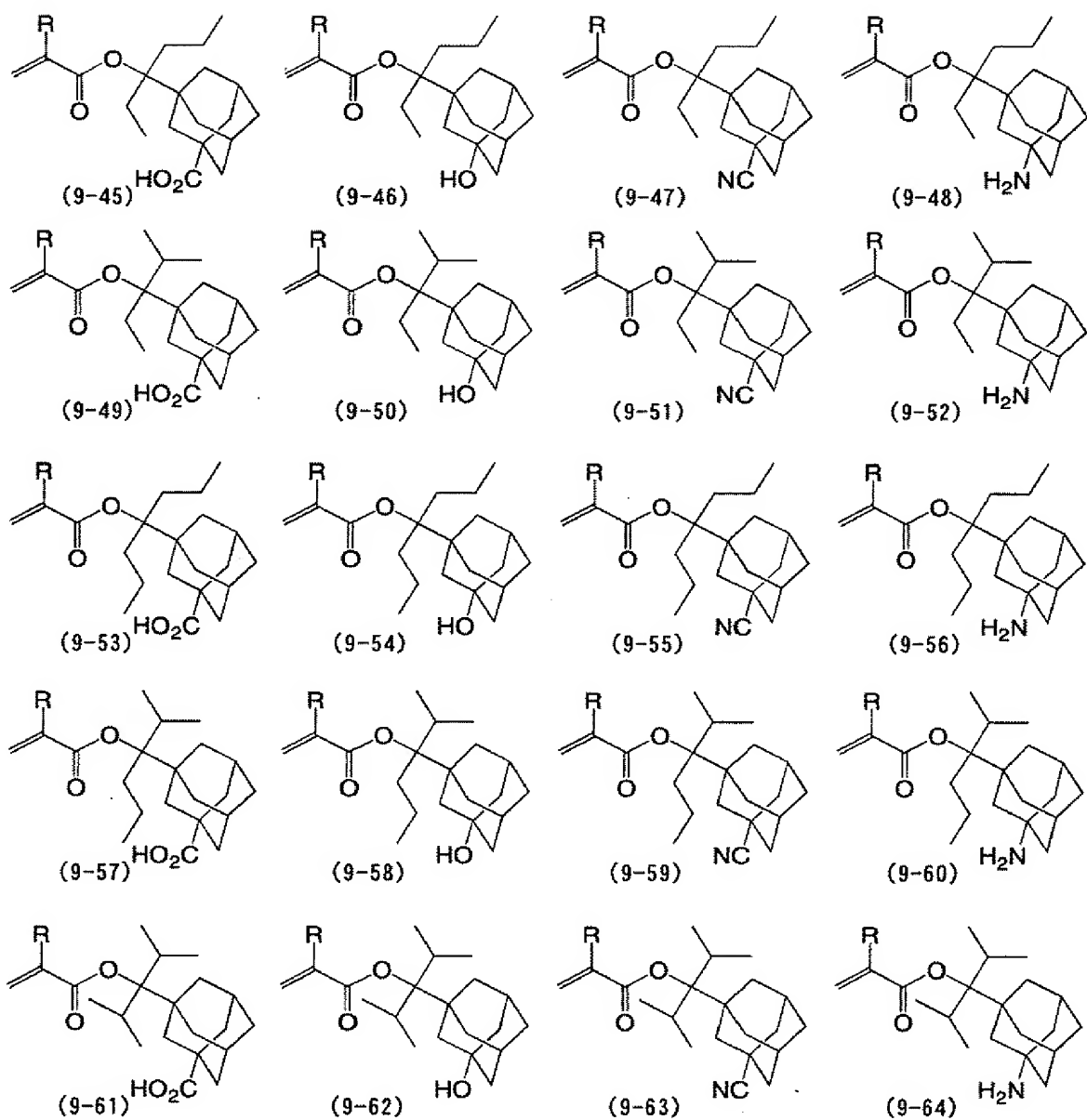
[0045]

[Formula 14]



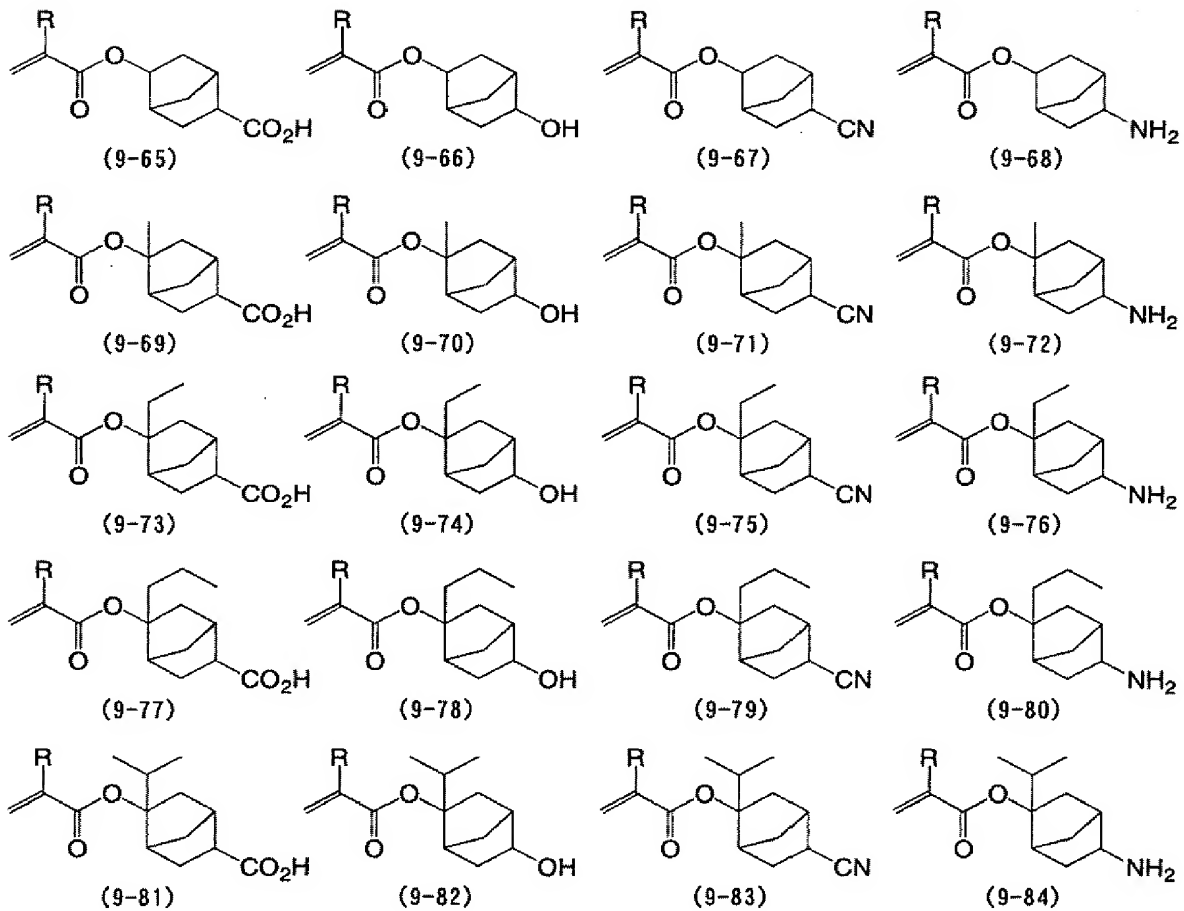
[0046]

[Formula 15]



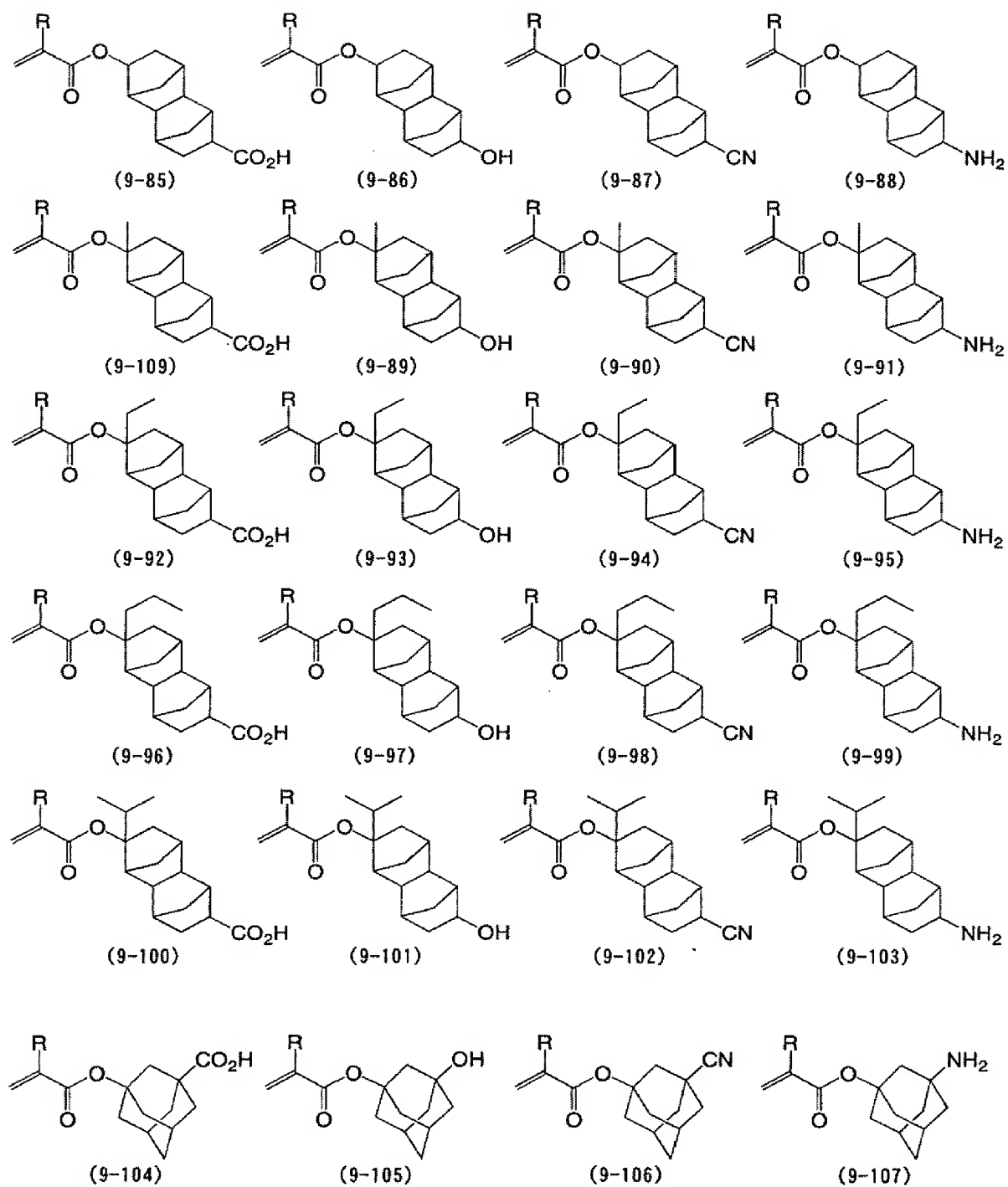
[0047]

[Formula 16]



[0048]

[Formula 17]



(R expresses a hydrogen atom or a methyl group among formula (9-1) – (9-109).)

[0049]

As a monomer which it has, a polar group from a dry etching resistance high point especially. The monomer expressed with said formula (9-9) – (9-109) is more preferred, Said formula [from a soluble point to an organic solvent] (9-1) – (9-8), and (9-108), Said formula (9-65) – (9-68), said formula (9-85) – (9-88), And the monomer expressed with said formula (9-104) – (9-109) is more preferred, and the monomer expressed with said formula (9-9) – (9-64), said formula (9-69) – (9-84), said formula (9-89) – (9-103), and said formula (9-109) from a point of sensitivity is more preferred.

[0050]

As for the copolymer of this invention, when using it for ArF excimer laser lithography, it is preferred to contain the constitutional unit expressed with said formula (1), the constitutional unit which has a lactone skeleton, and the constitutional unit which has the aforementioned polar group.

[0051]

A copolymer of this invention may contain constitutional units other than a constitutional unit which has further a constitutional unit expressed with said formula (1), a constitutional unit which has a lactone skeleton, and a polar group. That is, a copolymer for resist of this invention may carry out copolymerization of other copolymerizable monomers other than a monomer which has a monomer expressed with said formula (4), a monomer which has a lactone skeleton, and a polar group.

[0052]

As such other monomers, for example Styrene, alpha-methylstyrene, Vinyltoluene, p-hydroxystyrene, p-t-butoxycarbo NIRUHIDOROKISHI styrene, 3,5-di-t-butyl-4-hydroxystyrene, 3,5-dimethyl- 4-hydroxystyrene, Aromatic alkenyl compounds, such as p-t-perfluoro-butylstyrene and p-(2-hydroxy-i-propyl) styrene, Ethylene, propylene, norbornene, tetrafluoroethylene, ethylene, and vinyl fluoridation, vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, etc. are mentioned. These monomers can be used combining one sort or two sorts or more if needed. When it has a protective group from which these monomers are desorbed with acid, it has the more outstanding sensitivity.

Usually, as for these monomers, it is preferred to use quantity that a constitutional unit of these monomeric unit origin in a copolymer serves as a range not more than 20 mol %.

[0053]

In a copolymer of this invention, each constitutional unit can take arbitrary sequences. Therefore, this copolymer may be a random copolymer, may be an alternating

copolymer, may be a block copolymer, or may be a graft copolymer.

[0054]

Although weight average molecular weight in particular of a copolymer for resist of this invention is not limited, it is preferred that it is within the limits of 1,000–100,000, it is more preferred that it is within the limits of 2,000–50,000, and it is still more preferred that it is within the limits of 4,000–30,000. A molecular weight can be adjusted by fluctuating the amount of polymerization initiator used mentioned later. Using a chain transfer agent mentioned later can also adjust a molecular weight.

[0055]

As a polymerization initiator used for manufacture of a copolymer of this invention, what generates a radical efficiently with heat is preferred. As such a polymerization initiator, organic peroxide, such as azo compound; 2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-butylperoxy)hexane, such as 2,2'-azobisisobutyronitrile and dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, etc. are mentioned, for example. When safety at the time of a polymerization, etc. are taken into consideration, as a polymerization initiator to be used, a not less than 60 °C thing has 10 preferred hour half life period temperature.

[0056]

When manufacturing a copolymer for resist of this invention, a chain transfer agent may be used. By using a chain transfer agent, molecular weight distribution of a copolymer which can lessen the amount of polymerization initiator used when manufacturing a copolymer of low molecular weight, and is obtained can be narrowed. As a suitable chain transfer agent, 1-butanethiol, 2-butanethiol, 1-octanethiol, 1-decanethiol, 1-tetradecanethiol, a cyclohexane thiol, 2-methyl-1-propanethiol, 2-mercaptoethanol, etc. are mentioned, for example.

[0057]

Less than 30 mol % of the amount of polymerization initiator used is preferred to the monomer whole quantity used for copolymerization from a point that more than 0.3 mol % is preferred, and it narrows molecular weight distribution of a copolymer to the monomer whole quantity used for copolymerization from a point which raises yield of a copolymer.

The amount of chain transfer agent used molecular weight distribution of a copolymer from a point to narrow. More than 0 mol % is preferred to the monomer whole quantity used for copolymerization, and a point to less than 30 mol % to which resist performances, such as adhesion to sensitivity/and resolution, a substrate face, etc. at the time of using a copolymer as a resist composition, are not reduced is preferred.

[0058]

In an obtained copolymer, structure of a polymerization initiator and chain transfer agent origin is included. When manufacturing a copolymer for resist used in optical lithography, a polymerization initiator and a chain transfer agent with few falls of light transmission are preferred in a wavelength area of a light source used by optical lithography. In ArF, as a polymerization initiator to be used and a chain transfer agent, what does not have an aromatic ring in molecular structure is preferred.

[0059]

Although a manufacturing method in particular of a copolymer of this invention is not limited, it is preferred to manufacture by solution polymerization or dropping polymerization, A manufacturing method (it is called dropping solution polymerization below) which polymerizes while a solution made to dissolve a monomer and a polymerization initiator which serve as a constitutional unit of a copolymer of this invention by polymerizing especially in an organic solvent is dropped into an organic solvent heated by polymerization temperature is preferred. A narrow copolymer of molecular weight distribution is obtained by manufacturing a copolymer for resist of this invention by a dropping solution polymerization method. Since a monomer output rate in a polymerization solution becomes comparatively fixed, a narrow copolymer of composition distribution is obtained.

[0060]

In a dropping solution polymerization method, after teaching an organic solvent beforehand to a polymerization vessel and heating it to predetermined polymerization temperature for example, a monomer solution made to dissolve a chain transfer agent in an organic solvent a monomer and a polymerization initiator, and if needed is dropped into an organic solvent in a polymerization vessel.

Although polymerization temperature in particular in a dropping solution polymerization method is not limited, it is usually preferred that it is within the limits of 50–150 °C.

[0061]

As an organic solvent used in a dropping solution polymerization method, a monomer and a polymerization initiator to be used and a copolymer obtained, and a solvent which can dissolve all of the chain transfer agent when using a chain transfer agent further are preferred. As such an organic solvent, for example 1,4-dioxane, isopropyl alcohol, Acetone, a tetrahydrofuran (it is also called the following "THF"), methyl ethyl ketone (it is also called the following "MEK"), Methyl isobutyl ketone (it is also called the following "MIBK"), gamma-butyrolactone,

propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (it is also called the following "PGMEA"), ethyl lactate, etc. are mentioned.

[0062]

Although monomer concentration in particular of a monomer solution dropped into an organic solvent is not limited, it is preferred that it is within the limits of 5 – 50 mass %. Quantity in particular of an organic solvent taught to a polymerization vessel is not limited, but what is necessary is just to decide it suitably. Usually, it is used within the limits of 0.3–7 times the amount to the monomer whole quantity used for copolymerization.

[0063]

A copolymer solution manufactured by methods, such as solution polymerization, After diluting with good solvents, such as 1,4-dioxane, acetone, THF, MEK, MIBK, gamma-butyrolactone, PGMEA, and ethyl lactate, to suitable solution viscosity if needed, it is dropped into a lot of poor solvents, such as methanol and water, and a copolymer is deposited. This process is dramatically effective in order to remove unreacted materials which are generally called reprecipitation and remain in a polymerization solution, such as a monomer and a polymerization initiator. Since these unreacted materials may have an adverse effect on resist performance if they remain as it is, removing as much as possible is preferred. A reprecipitation process may become unnecessary by a case. Then, a ** exception carries out the sludge, it is fully dried, and a copolymer of this invention is obtained. After a ** exception's carrying out, it can also be used with a wet powder, without drying. A copolymer solution can be diluted with a solvent remaining as it is or suitable, and can also be used as a resist composition. Preservation stabilizer etc. may be added in that case.

[0064]

This invention is a resist composition containing the aforementioned copolymer.

A resist composition of this invention dilutes with a suitable solvent what dissolved a copolymer of above this inventions in a solvent, a thing which uses a copolymer solution as it was, or a copolymer solution. One sort or two sorts or more may be sufficient as a copolymer for resist of this invention.

[0065]

In a resist composition of this invention, an organic solvent is arbitrarily chosen according to the purpose.

As a solvent, for example Methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Straight chains or branched chain ketone, such as 2-pentanone and 2-hexanone; Cyclopentanone, Cyclic ketone, such as cyclohexanone; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate,

Propylene glycol monoalkyl acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether and ethylene glycol mono- isopropyl-ether; Diethylene glycol dimethyl ether, Ester species, such as diethylene glycol alkyl ether; ethyl acetate, such as diethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol diethylether, and ethyl lactate; N-propyl alcohol, Alcohols, such as isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, cyclohexanol, and 1-octanol; 1,4-dioxane, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned. One sort or two sorts or more may be sufficient as these solvents.

[0066]

Content of a solvent is 200 or more mass parts to copolymer (copolymer of this invention) 100 mass part for resist, and it is usually more preferred that they are 300 or more mass parts. Content of a solvent is 5000 or less mass parts to copolymer (copolymer of this invention) 100 mass part for resist, and it is usually more preferred that they are 2000 or less mass parts.

[0067]

When using a copolymer for resist of this invention as chemical amplification type resist, a photo-oxide generating agent is contained. Here, a photo-oxide generating agent is a compound which generates acid by the exposure of active light or radiation. A photo-oxide generating agent may use two or more sorts together, using one sort.

[0068]

As such a photo-oxide generating agent, an onium salt compound, a sulfonimide compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. are mentioned, for example. As a photo-oxide generating agent, especially, onium salt compounds, such as sulfonium salt, iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, and pyridinium salt, have them, and specifically, [preferred] Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, etc. are mentioned.

[0069]

Although content of a photo-oxide generating agent is suitably decided by a kind of

selected photo-oxide generating agent, it is 0.1 or more mass parts to copolymer (copolymer of this invention) 100 mass part for resist, and it is usually more preferred that they are 0.5 or more mass parts. A chemical reaction by a catalysis of acid by which it was generated by exposure can be made to fully occur by making content of a photo-oxide generating agent into this range. Content of a photo-oxide generating agent is 20 or less mass parts to copolymer (copolymer of this invention) 100 mass part for resist, and it is usually more preferred that they are ten or less mass parts. By making content of a photo-oxide generating agent into this range, the stability of a resist composition improves and generating of spreading unevenness at the time of applying a constituent, SCUM at the time of development, etc. fully decreases.

[0070]

Various additive agents, such as a surface-active agent, quencher, a sensitizer, an antihalation agent, preservation stabilizer, and a defoaming agent, can also be blended with a resist composition of this invention if needed. Loadings in particular of these additive agents are not limited, but what is necessary is just to decide them suitably. A copolymer for resist of this invention may be used as resist compositions an object for metal etching, an object for photofabrication, an object for platemaking, an object for holograms, an object for light filters, for phase difference films, etc.

[0071]

Next, an example of a pattern formation method of this invention is explained.

First, a resist composition of this invention is applied to the surface of processing substrates, such as a silicon wafer which forms a pattern, with a spin coat etc. And it dries by baking treatment (prebaking) etc. and a processing substrate to which this resist composition was applied forms a resist film on a substrate.

Subsequently, a resist film produced by doing in this way is irradiated with light or an electron beam of 250 nm or less of wavelength via a photo mask (exposure). As a light with a wavelength of 250 nm or less, a KrF excimer laser or an ArF excimer laser is preferred, and especially an ArF excimer laser is preferred.

[0072]

After an optical exposure (exposure), it heat-treats suitably (after-exposure bake, PEB), a substrate is immersed in an alkali developing solution, and dissolution removal of the exposed part is carried out at a developing solution (development). And rinsing treatment of the substrate is suitably carried out with pure water etc. after development. Thus, a resist pattern is formed on a processing substrate.

[0073]

Usually, a processing substrate in which a resist pattern was formed is heat-treated

suitably (postbake), strengthens resist, and etches a portion without resist selectively. After etching, resist is usually removed using a remover.

[0074]

[Example]

Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these. Especially, it shows a "mass part" that it is the inside of each example and a comparative example "part", as long as there is no notice.

The physical properties etc. of the copolymer manufactured as follows were measured.

[0075]

<Average molecular weight and molecular weight distribution of a copolymer>

About 20-mg copolymer for resist was dissolved in the tetrahydrofuran of 5mL, it filtered with a 0.5-micrometer membrane filter, the sample solution was prepared, and this sample solution was measured using the gel permeation chromatography (GPC) by TOSOH CORP. An isolation column uses the Showa Denko K.K. make and the thing which made Shodex GPC K-805L (trade name) 3 series, Solvents are a tetrahydrofuran and flow 1.0 mL/min, detectors are a differential refractometer, the measurement temperature of 40 **, and injection-rate 0.1mL, and it measured as standard polymer using polystyrene.

[0076]

<The average copolymerization composition ratio of a copolymer (mol %)>

It asked by measurement of ¹H-NMR. This measurement uses the JEOL Co., Ltd. make and GSX-400 type FT-NMR (trade name), The solution of deuterated chloroform of the copolymer sample of about 5 mass %, deuterated acetone, or deuterated dimethyl sulfoxide was put into the test tube with a diameter [phi] of 5 mm, and 64 addition performed in the measurement temperature of 40 **, the observation frequency of 400 MHz, and a single pulse mode.

[0077]

<Solubility to an organic solvent>

Time until it dissolves a copolymer, stirring at a room temperature to PGMEA of the specified quantity so that solids concentration may become 20 mass % and dissolves thoroughly was measured.

Time until the copolymer for resist dissolves thoroughly the meaning of the sign in Table 1,

O : it was less than 1 hour,

O : it was less than 3 hours for 1 hour or more,

** : It was less than [more than 3 hour 24 hour],

more than 24 hour — or insoluble

It comes out.

Preparation of a resist composition and measurement of the physical properties were performed as follows.

[0078]

<Preparation of a resist composition>

After mixing with 100 copies of copolymers two copies of triphenylsulfonium triflate which is a photo-oxide generating agent, and 700 copies of PGMEA(s) which are solvents and considering it as a homogeneous solution, it filtered with the membrane filter with the aperture of 0.1 micrometer, and the resist composition was prepared.

[0079]

<Formation of a resist pattern>

The spin coat of the prepared resist composition was carried out on the silicon wafer, prebaking was performed for 120 ** and 60 seconds using the hot plate, and the resist film of 0.4 micrometer of thickness was formed. Subsequently, after exposing using an ArF excimer laser exposure machine (wavelength: 193 nm), after-exposure bake was performed for 120 ** and 60 seconds using the hot plate. Subsequently, negatives were developed for 60 seconds at the room temperature using 2.38 mass % tetramethylammonium hydroxide solution, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed.

[0080]

<Sensitivity>

The minimum light exposure (mJ/cm^2) which forms in 1/1 of line width a 0.16-micrometer line and space (last shipment, L:line (portion into which resist remained), S: space (portion which resist dissolved)) was measured as sensitivity.

[0081]

<Resolution>

The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when last shipment is exposed with the minimum light exposure formed in 1/1 of line width was made into resolution.

[0082]

<The amount of micro gels>

About the prepared resist composition, the number of the micro gels in the solution immediately after preparation (micro gel initial value) and the number of the micro gels in the solution after neglecting it for one week at 4 ** (the number of the micro gels after temporality) were measured with the Rion particle counter. And the number of

the increases in micro gel calculated with a micro gel initial value by (number of micro gels after temporality) – (micro gel initial value) was measured.

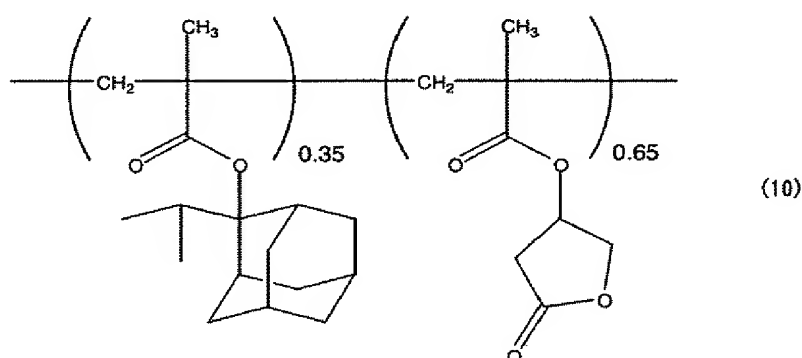
Here, the number of the micro gels which have the particle diameter of 0.25 micrometers or more which exists in resist composition 1mL was measured.

[0083]

[Example 1] Manufacture of the copolymer shown by a formula (10)

[0084]

[Formula 18]



[0085]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 17.3 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer.

2-methacryloyloxy 2-isopropyl adamantane. (It may express IPAdMA hereafter) 10.7 copies, beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone. (It may express HGBMA hereafter) The monomer solution which mixed 10.0 copies, 31.2 copies of PGMEA(s), and 0.28 copy of azobisisobutyronitrile (it may express azobisobutyronitrile hereafter) is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

Subsequently, it was dropped stirring the obtained reaction solution to 800 copies of methanol, and precipitate of a white sludge was obtained. The ** exception carried out this precipitate and it dried at 50 ** under decompression for about 10 hours. And it supplied stirring this precipitate to 800 copies of methanol again, the ** exception carried out obtained precipitate, it dried at 60 ** under decompression for about 40 hours, and the copolymer of the formula (10) was obtained.

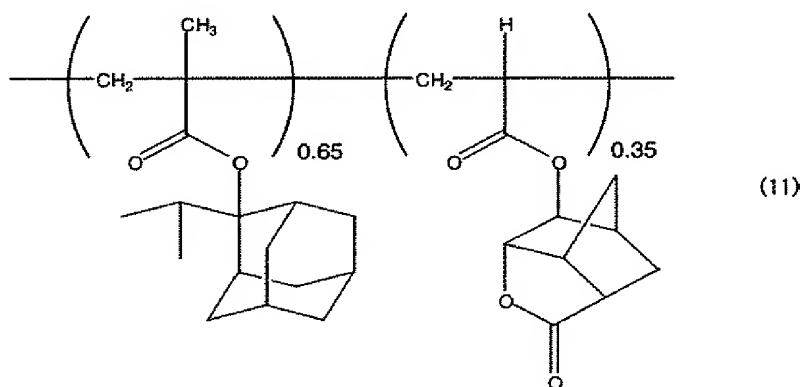
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:HGBMA=35:65.

[0086]

[Example 2] Manufacture of the copolymer shown by a formula (11)

[0087]

[Formula 19]



[0088]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 20.2 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 16.8 copies of IPAdMA(s), 2-exo-acryloyloxy 4-oxatricyclo [4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-one. (It may express OTNA hereafter) The monomer solution which mixed 7.5 copies, 36.4 copies of PGMEA(s), and 0.58 copy of azobisisobutyronitrile is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (11) was obtained.

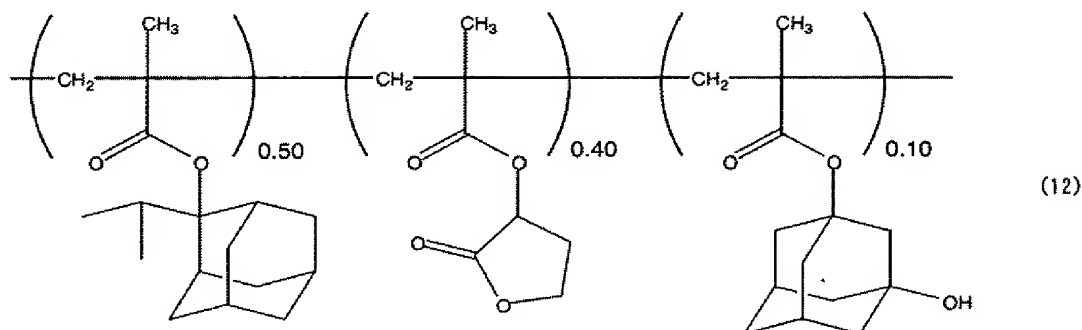
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTNMA=65:35.

[0089]

[Example 3] Manufacture of the copolymer shown by a formula (12)

[0090]

[Formula 20]



[0091]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 18.9 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 14.4 copies of IPAdMA(s), alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone. (It may express GBLMA hereafter) 6.1 copies, 1-methacryloyloxy 3-hydroxy adamantane. (It may express HAdMA hereafter) The monomer solution which mixed 2.1 copies, 34.0 copies of PGMEA(s), 0.48 copy of azobisisobutyronitrile, and 0.15 copy of n-octyl mercaptan is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (12) was obtained.

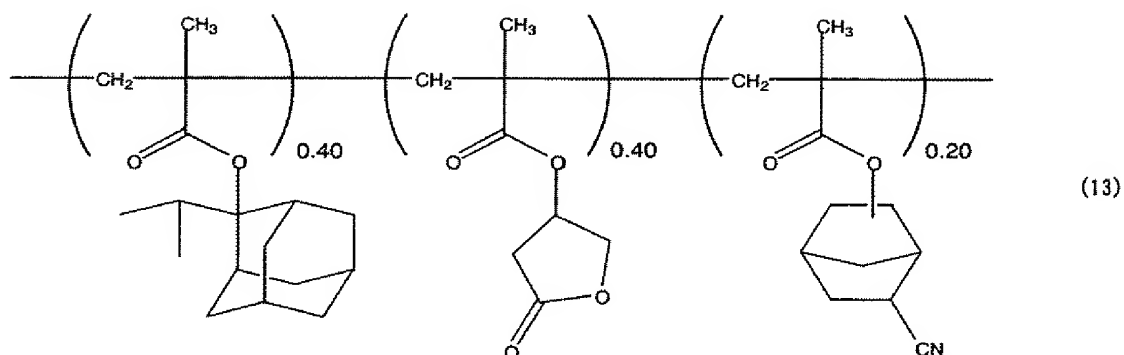
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:GBLMA:HAdMA=50:40:10.

[0092]

[Example 4] Manufacture of the copolymer shown by a formula (13)

[0093]

[Formula 21]



The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 18.1 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 11.8 copies of IPAdMA(s), 6.3 copies of HGBMA(s), 2-, or 3-cyano 5-norbornyl methacrylate. (It may express CNNMA hereafter) The monomer solution which mixed 3.7 copies, 32.7 copies of PGMEA(s), and 0.73 copy of dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate (it may express DAIB hereafter) is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (13) was obtained.

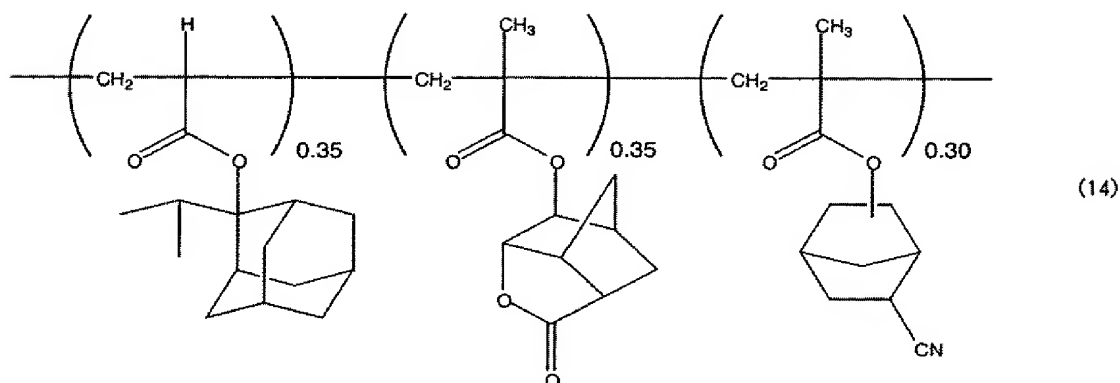
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:HGBMA:CNNMA=40:40:20.

[0094]

[Example 5] Manufacture of the copolymer shown by a formula (14)

[0095]

[Formula 22]



[0096]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 19.0 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 10.7 copies of 2-acryloyloxy 2-isopropyl adamantanes (it may express IPAdA hereafter), 2-exo-methacryloyloxy 4-oxatricyclo [4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-one. (It may express OTNMA hereafter) The monomer solution which mixed 6.4 copies, 5.7 copies of CNNMA(s), 34.3 copies of PGMEA(s), and 0.78 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (14) was obtained.

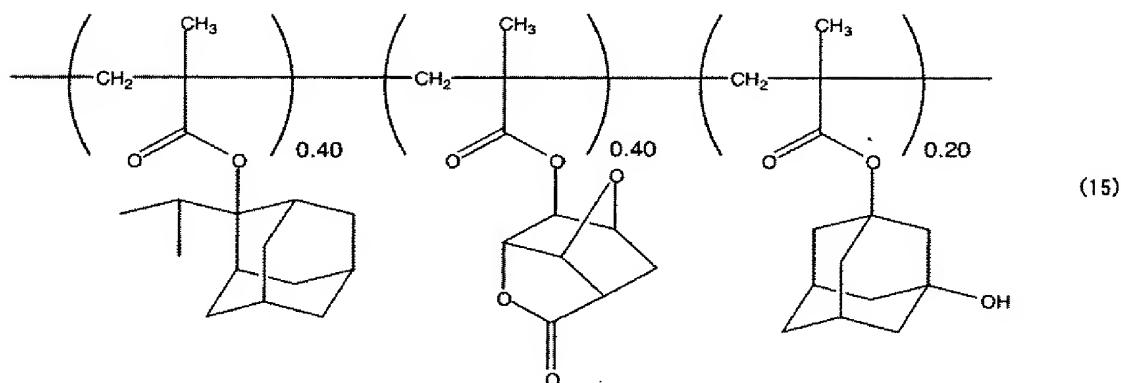
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdA:OTNMA:CNNMA=35:35:30.

[0097]

[Example 6] Manufacture of the copolymer shown by a formula (15)

[0098]

[Formula 23]



[0099]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 20.0 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 11.5 copies of IPAdMA(s), 2-exo-(meth)acryloyloxy 4,8-dioxatricyclo [4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-one. (It may express ONLMA hereafter) 8.3 copies, 1-acryloyloxy 3-hydroxy adamantane. (It may express HAdA hereafter) The monomer solution which mixed 4.2 copies, 36.1 copies of PGMEA(s), 0.15 copy of DAIB, and 0.16 copy of 2-mercaptoethanol is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (15) was obtained.

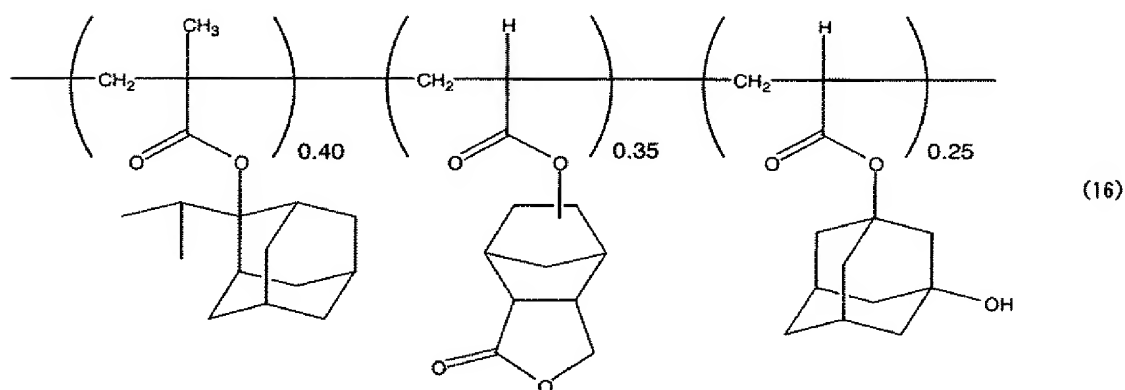
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:ONLMA:HAdA=40:40:20.

[0100]

[Example 7] Manufacture of the copolymer shown by a formula (16)

[0101]

[Formula 24]



[0102]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 19.8 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 10.5 copies of IPAdMA(s), 8-, or 9-acryloyloxy 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one. (It may express OTDA hereafter) The monomer solution which mixed 7.8 copies, 5.6 copies of HAdA(s), 35.7 copies of PGMEA(s), and 0.90 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (16) was obtained.

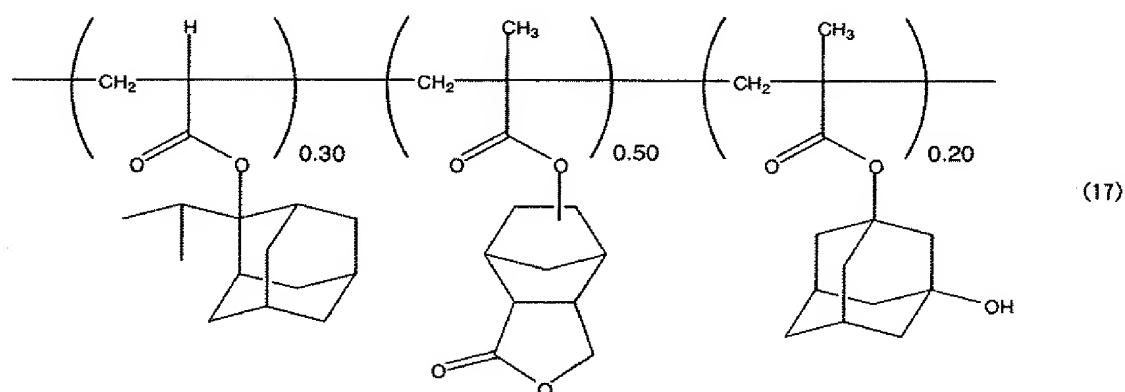
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTDA:HAAdA=40:35:25.

[0103]

[Example 8] Manufacture of the copolymer shown by a formula (17)

[0104]

[Formula 25]



[0105]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 20.1 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 10.9 copies of IPAdA(s), 8-, or 9-methacryloyloxy 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one. (It may express OTDMA hereafter) The monomer solution which mixed 9.4 copies, 3.8 copies of HAdMA(s), 36.2 copies of PGMEA(s), and 0.97 copy of azobisisobutyronitrile is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (17) was obtained.

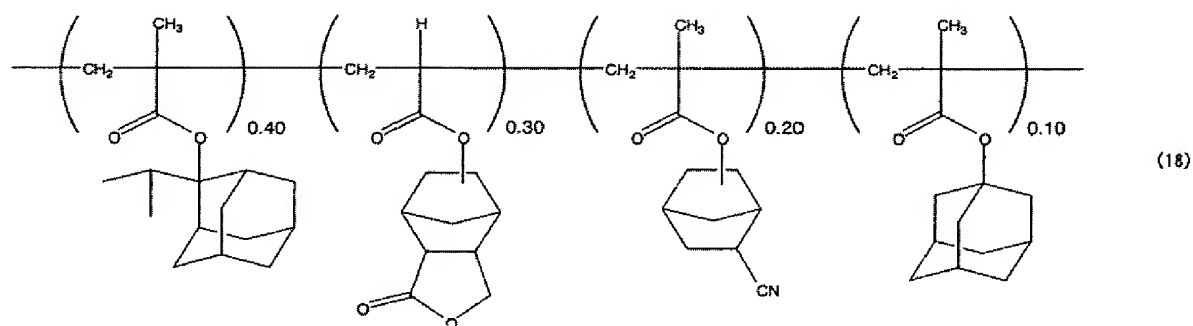
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdA:OTDMA:HAdMA=30:50:20.

[0106]

[Example 9] Manufacture of the copolymer shown by a formula (18)

[0107]

[Formula 26]



The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 19.6 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 11.0 copies of IPAdMA(s), 6.9 copies of OTDA(s), 3.7 copies of CNNMA(s), The monomer solution which mixed 2.0 copies of 1-methacryloyloxy adamantanes (it may express AdMA hereafter), 35.3 copies of PGMEA(s), 0.57 copy of DAIB, and 0.15 copy of n-octyl mercaptan is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (18) was obtained.

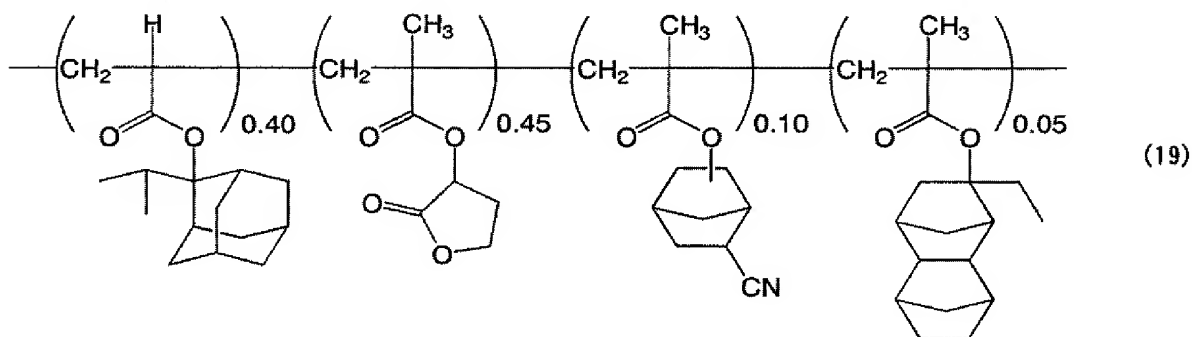
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTDA:CNNMA:AdMA=40:30:20:10.

[0108]

[Example 10] Manufacture of the copolymer shown by a formula (19)

[0109]

[Formula 27]



[0110]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 18.0 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 11.9 copies of IPAdA(s), 6.6 copies of GBLMA(s), 1.6 copies of CNNMA(s), A 4-methacryloyloxy 4-ethyl-tetracyclo [6.2.1.1³.6.0².7] dodecane. (It may express EDMA hereafter) The monomer solution which mixed 1.4 copies, 32.3 copies of PGMEA(s), and 0.44 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed. Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (19) was obtained.

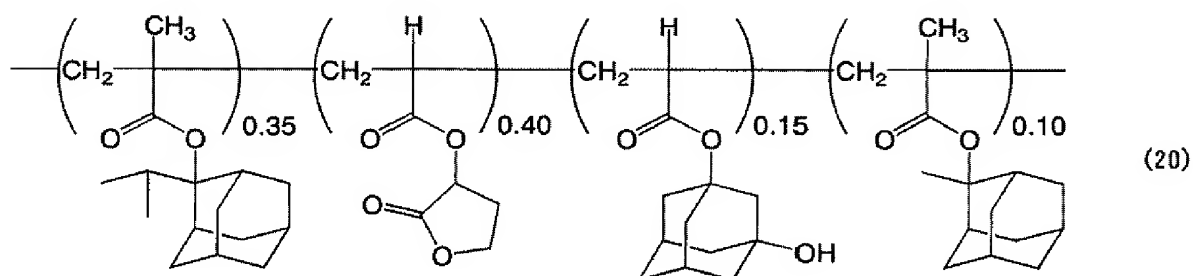
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdA:GBLMA:CNNMA:EDMA=40:45:10:5.

[0111]

[Example 11] Manufacture of the copolymer shown by a formula (20)

[0112]

[Formula 28]



[0113]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 19.5 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 9.4 copies of IPAdMA(s), 8.3 copies of OTNA(s), 3.3 copies of HAdA(s), 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan. (It may express MAdMA hereafter) The monomer solution which mixed 2.3 copies, 35.1 copies of PGMEA(s), and 0.84 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (20) was obtained.

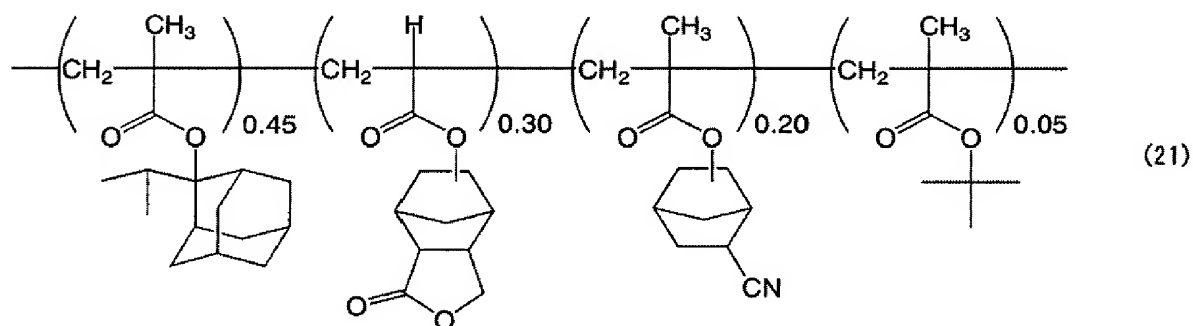
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTNA:HAdA:MAdMA=35:40:15:10.

[0114]

[Example 12] Manufacture of the copolymer shown by a formula (21)

[0115]

[Formula 29]



[0116]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 19.5 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. The monomer solution which mixed 12.1 copies of IPAdMA(s), 7.1 copies of OTDA(s), 3.7 copies of CNNMA(s), 0.6 copy of tBMA, 35.1 copies of PGMEA(s), and 0.78 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed. Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (21) was obtained.

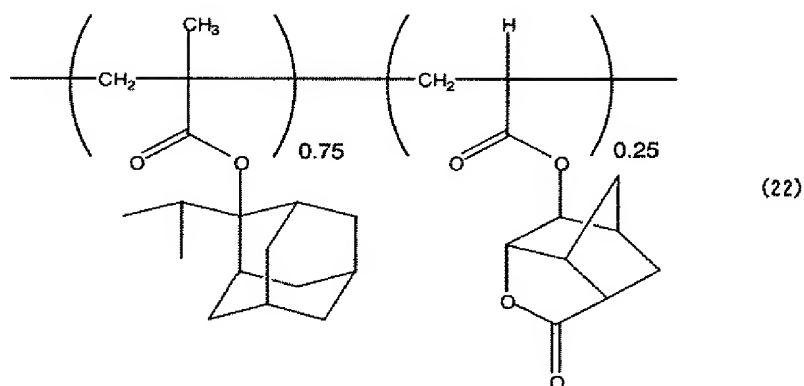
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTDA:CNNMA:tBMA=45:30:20:5.

[0117]

[Example 13] Manufacture of the copolymer shown by a formula (22)

[0118]

[Formula 30]



[0119]

The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and agitating 20.8 copies of PGMEA(s) under a nitrogen atmosphere to the separable flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. The monomer solution which mixed 19.9 copies of IPAdMA(s), 5.0 copies of OTNA(s), 37.4 copies of PGMEA(s), and 0.53 copy of azobisisobutironitoriru is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, it held at 80 ** for 1 hour.

It was hereafter operated like Example 1 and the copolymer of the formula (22) was obtained.

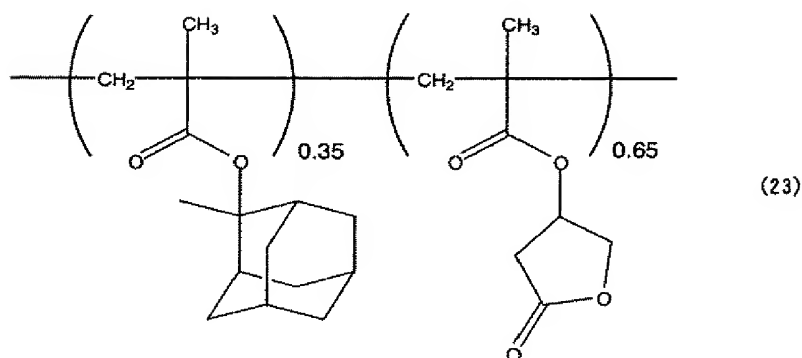
The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdMA:OTNMA=75:25.

[0120]

[Comparative example 1] Manufacture of the copolymer shown by a formula (23)

[0121]

[Formula 31]



[0122]

9.6 copies of MAdMA(s) were used instead of IPAdMA, and the copolymer of the formula (23) was obtained like Example 1 except having changed the quantity of azobisisobutironitoriru into 0.33 copy.

The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was MAdMA:HGBMA=35:65.

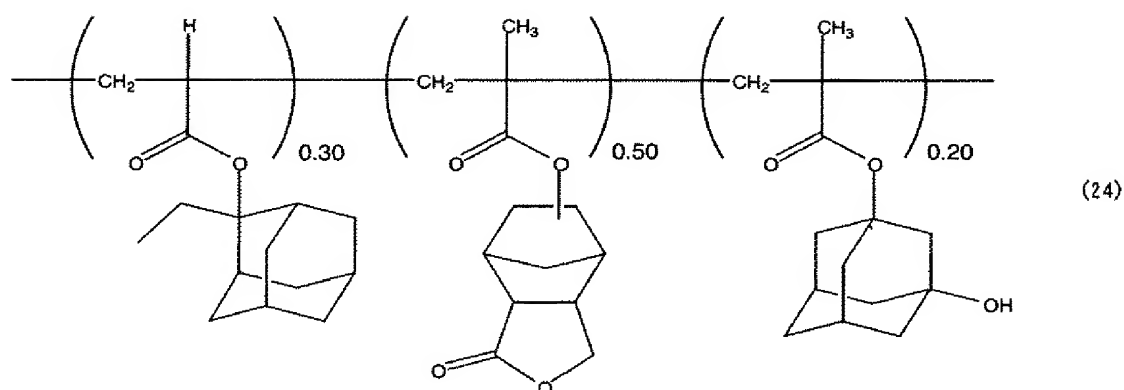
This copolymer was inferior in the solubility to an organic solvent as compared with the copolymer of Example 1. As compared with the resist composition of the copolymer of Example 1, as for the resist composition prepared from this copolymer, sensitivity, resolution, and the amount of micro gels in the inside of a resist solution increased.

[0123]

[Comparative example 2] Manufacture of the copolymer shown by a formula (24)

[0124]

[Formula 32]



[0125]

The copolymer of the formula (24) was obtained like Example 1 except having used 9.8 copies of 2-acryloyloxy 2-ethyl adamantanes (it may express EAdA hereafter) instead of IPAdMA.

The result of having measured each physical properties of this copolymer and a resist composition was shown in Table 1. The average copolymerization composition ratio was IPAdA:OTDMA:HAdMA=30:50:20.

This copolymer was inferior in the solubility to an organic solvent as compared with the copolymer of Example 8. As compared with the resist composition of the copolymer of Example 8, as for the resist composition prepared from this copolymer, sensitivity, resolution, and the amount of micro gels in the inside of a resist solution increased.

[0126]

[Table 1]

	重合体	質量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (mm)	溶剤 溶解性	マイクロゲル量(個)	
							初期値	増加量
実施例 1	(10)	9,800	1.48	5.1	0.14	○	6	< 5
実施例 2	(11)	10,600	1.62	4.7	0.14	○	6	7
実施例 3	(12)	11,100	1.51	4.9	0.13	◎	5	< 5
実施例 4	(13)	8,700	1.58	4.5	0.13	◎	4	< 5
実施例 5	(14)	9,400	1.70	5.0	0.13	◎	8	6
実施例 6	(15)	10,700	1.61	5.2	0.13	◎	5	< 5
実施例 7	(16)	11,400	1.85	4.8	0.13	◎	3	< 5
実施例 8	(17)	10,100	1.88	4.6	0.13	○	6	< 5
実施例 9	(18)	9,300	1.57	4.8	0.13	◎	4	< 5
実施例 10	(19)	11,900	1.84	4.7	0.13	◎	5	< 5
実施例 11	(20)	10,400	1.91	5.2	0.13	◎	7	6
実施例 12	(21)	12,000	1.75	5.4	0.13	◎	4	< 5
実施例 13	(22)	10,900	1.65	4.0	0.14	○	9	12
比較例 1	(23)	10,300	1.50	7.8	0.16	△	9	39
比較例 2	(24)	9,500	1.83	6.9	0.16	△	12	51

[0127]

[Effect of the Invention]

As explained above, the copolymer of this invention is excellent in the solubility to a solvent. The manufacturing method of this invention can manufacture resin suitable

for a resist composition. The resist composition of this invention, especially a chemical amplification type resist composition are high sensitivity and high resolution, and there are few amounts of micro gels in a solution. With the pattern formation method of this invention, by high sensitivity, it is stabilized and the pattern of high resolution can be formed. Therefore, the copolymer for resist and chemical amplification type resist composition of this invention can be used conveniently for the lithography which uses optical lithography or electron beam lithography, especially an ArF excimer laser.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23092**(P2005-23092A)**

(43) 公開日 平成17年1月27日 (2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C 08 F 220/18	C 08 F 220/18	2 H 0 2 5
C 08 F 220/28	C 08 F 220/28	4 J 1 0 0
G 03 F 7/039	G 03 F 7/039 6 0 1	
H 01 L 21/027	H 01 L 21/30 5 0 2 R	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2003-166866 (P2003-166866)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成15年6月11日 (2003.6.11)		三菱レイヨン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-127956 (P2003-127956)		東京都港区港南一丁目6番41号
(32) 優先日	平成15年5月6日 (2003.5.6)	(72) 発明者	上田 昭史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
		(72) 発明者	百瀬 陽
			神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
		(72) 発明者	大竹 敦
			神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
		(72) 発明者	藤原 匡之
			神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号
			三菱レイヨン株式会社化成品開発研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体

(57) 【要約】

【課題】溶剤への溶解性が優れた樹脂、レジスト組成物に適したこのような樹脂の製造方法、高感度で高解像度であり、溶液中のマイクロゲルの少ないレジスト組成物、並びにこのレジスト組成物を用いた高感度で高解像度のパターン形成方法を提供する

【解決手段】式(1)で表される構成単位を含有し、特定のラクトン骨格を有する構成単位を含有する共重合体。

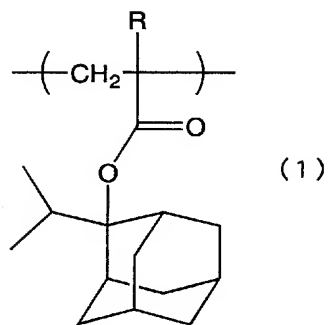
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式（１）で表される構成単位を含有し、式（２－１）～（２－６）からなる群より選ばれる少なくとも一種のラクトン骨格を有する構成単位を含有する共重合体。

【化 1】

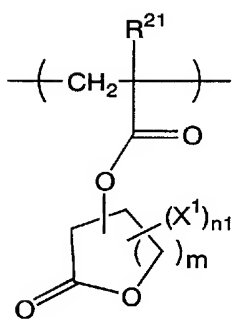


10

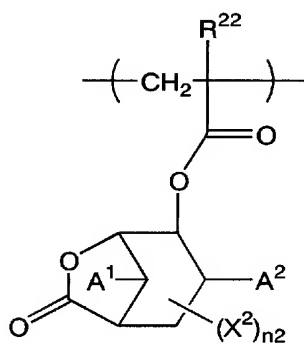
（式（１）中、R は水素原子またはメチル基を表す。）

20

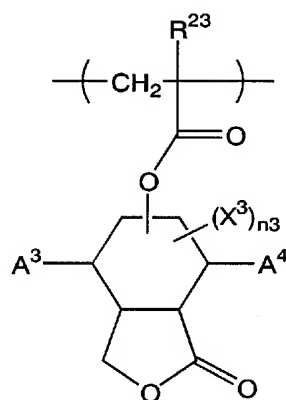
【化 2】



(2-1)

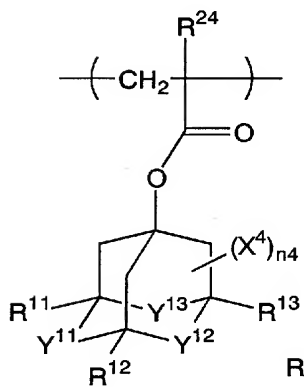


(2-2)

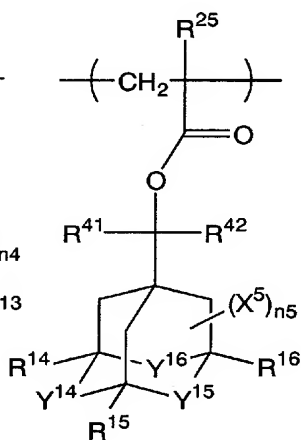


(2-3)

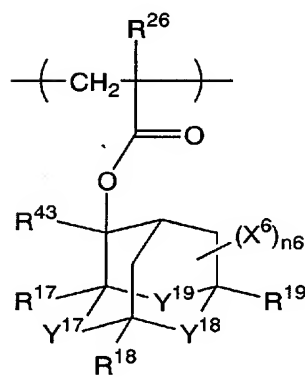
30



(2-4)



(2-5)



(2-6)

40

50

(式(2-1)～式(2-6)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、及び R^{19} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びシアノ基、並びに置換基を有していてもよい炭素数1～6のアシル基及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を有していてもよいヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、または炭素数1～6のアルキル基、アシル基、アルコキシ基、もしくはエステル基を表す。置換基は直鎖状、分岐状のいずれでも構わない。 n_1 ～ n_6 はそれぞれ独立して0～4の整数を表し、 m は1または2を表す。なお、 n_N ($N=1$ ～6)が2以上の場合には X^N は1種でも2種以上でもよい。 R^{41} 、 R^{42} 、及び R^{43} はそれぞれ独立に水素原子もしくは直鎖状または分岐状の炭素数1～8のアルキル基を表す。

10

A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基または炭素数1～6のエステル基を表すか、あるいは、 A^1 と A^2 及び／または A^3 と A^4 が一緒になって $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ または炭素数1～6のメチレン鎖 $[-(CH_2)_k-]$ (k は1～6の整数を表す)を表す。メチレン鎖は分岐を有していてもよい。

Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。

Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。

20

Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。)

【請求項2】

全構成単位に対する前記式(1)で表される構成単位の比率が30～70モル%であり、式(2-1)～(2-6)からなる群より選ばれる少なくとも一種のラクトン骨格を有する構成単位の比率が30～70モル%であることを特徴とする請求項1記載の共重合体。

【請求項3】

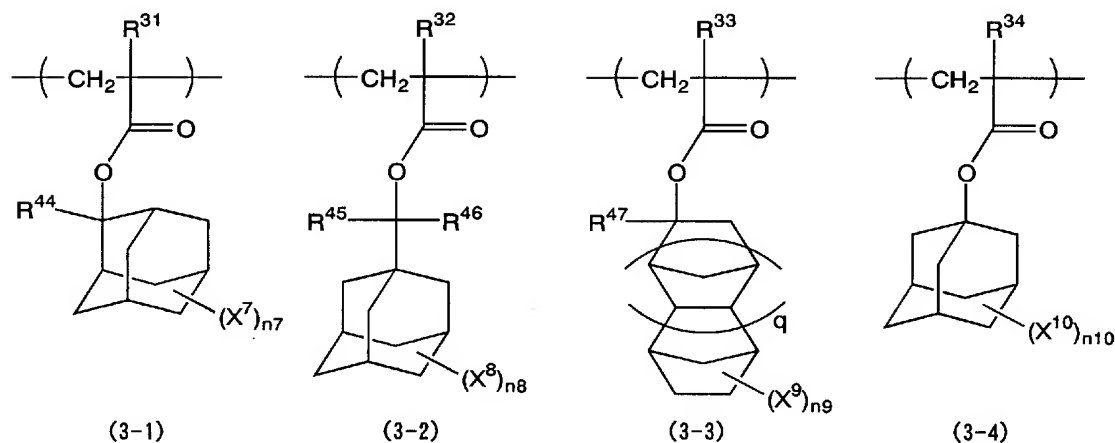
極性置換基を有する構成単位をさらに含有することを特徴とする請求項1～2記載の共重合体。

【請求項4】

前記極性置換基を有する構成単位が、式(3-1)～(3-4)からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の共重合体。

30

【化3】



40

(式(3-1)～(3-4)中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、及び R^{47} はそれぞれ独立に水素原子もしくは直鎖状または分岐状の炭素数1～3のアルキル基を表し、 X^7 、 X^8 、 X^9 、及び X^{10} はそれぞれ独立にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びシアノ基

50

、並びに置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアシル基及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を有していてもよいヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アシル基、アルコキシ基、もしくはエステル基を表す。

置換基は直鎖状、分岐状のいずれでも構わない。n 7 ～ n 1 0 はそれぞれ独立して 1 ～ 4 の整数を表し、q は 1 または 2 を表す。なお、n N (N = 7 ～ 1 0) が 2 以上の場合には X^N は 1 種でも 2 種以上でもよい。))

【請求項 5】

全構成単位に対して前記式 (1) で表される構成単位の比率が 3 0 ～ 7 0 モル % であり、ラクトン骨格を有する構成単位の比率が合計で 2 5 ～ 7 0 モル % であり、前記式 (3 - 1) ～ (3 - 4) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で表される構成単位の比率が 5 ～ 4 5 モル % であることを特徴とする請求項 4 記載の共重合体。 10

【請求項 6】

質量平均分子量が 1 , 0 0 0 ～ 1 0 0 , 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 7】

重合することにより本発明の共重合体の構成単位となる単量体および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた溶液を、重合温度に加熱された有機溶剤中に滴下しながら重合を行う請求項 1 ～ 6 記載の共重合体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の共重合体を含有するレジスト組成物。 20

【請求項 9】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の共重合体と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項 1 0】

請求項 8 ～ 9 のいずれかに記載のレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、2 5 0 n m 以下の波長の光で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを有するパターン形成方法。

【請求項 1 1】

露光に用いる光が、A r F エキシマレーザーであることを特徴とする請求項 1 0 に記載のパターン形成方法。 30

【請求項 1 2】

請求項 8 ～ 9 のいずれかに記載のレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、電子線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを有するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共重合体、その製造方法、レジスト組成物およびパターン形成方法に関し、特に、エキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適な化学増幅型レジスト組成物に使用される共重合体に関する。 40

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体素子や液晶素子の製造における微細加工の分野においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が用いられ、具体的には、従来の g 線 (波長: 4 3 8 n m)、i 線 (波長: 3 6 5 n m) に代表される紫外線から D U V (D e e p U l t r a V i o l e t) へと露光光源が変化してきている。

【0 0 0 3】

現在では、K r F エキシマレーザー (波長: 2 4 8 n m) リソグラフィ技術が市場に導入され、さらなる短波長化を図った A r F エキシマレーザー (波長: 1 9 3 n m) リソグ 50

ラファイ技術も導入されようとしている。さらに、次世代の技術として、F₂エキシマレーザー（波長：157nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これらとは若干異なるタイプのリソグラフィ技術として、電子線リソグラフィ技術についても精力的に研究されている。

【0004】

このような短波長の光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0005】

光源の短波長化においては、レジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされる。例えば、KrFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、波長248nmの光に対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンや、その水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護した樹脂が用いられる。しかし、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいては、これらの樹脂は波長193nmの光に対する透明性が必ずしも十分とはいえず、使用できない場合が多い。 10

そのため、ArFエキシマレーザーリソグラフィにおいて使用されるレジスト樹脂として、波長193nmの光に対して透明なアクリル系樹脂が注目されている。このようなアクリル系樹脂としては、例えば、エステル部にアダマンタン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルとエステル部にラクトン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルの共重合体の特許文献1～5に開示されている。 20

【0006】

しかしながら、これらのアクリル系樹脂は、レジスト溶液を調製する際の溶剤への溶解性が十分でない場合が多く、溶解に長時間を要したり、不溶分が発生することで製造工程数が増加したりするなど、レジスト溶液の調製に支障を来す場合がある。また、レジスト溶液保存中にレジスト組成物に含まれる樹脂が経時的に凝集してマイクロゲルと呼ばれる不溶分が発生し、レジストパターンに抜けが発生することにより、回路の断線や欠陥等を生じることもある。感度、解像度を犠牲にせずにこれらの欠点を改善することはこれまで困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特開平10-207069号公報

【特許文献2】

特開2000-26446号公報

【特許文献3】

特開2001-240625号公報

【特許文献4】

特開2002-275215号公報

【特許文献5】

特開2003-64134号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、溶剤への溶解性が優れた樹脂、レジスト組成物に適したこのような樹脂の製造方法、高感度で高解像度であり、溶液中のマイクロゲルの少ないレジスト組成物、並びにこのレジスト組成物を用いた高感度で高解像度のパターン形成方法を提供することを目的とする。 40

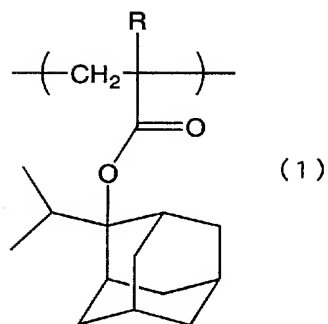
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の第一の要旨は、式（1）で表される構成単位を含有し、式（2-1）～（2-6）からなる群より選ばれる少なくとも一種のラクトン骨格を有する構成単位を含有する共重合体にある。 50

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】

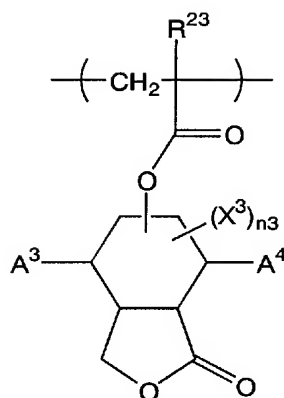
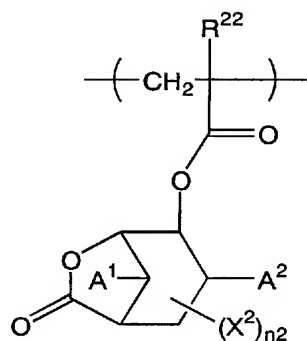
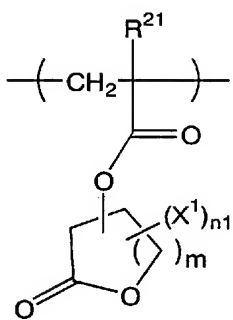


10

(式 (1) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。)

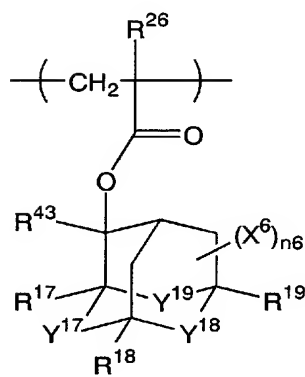
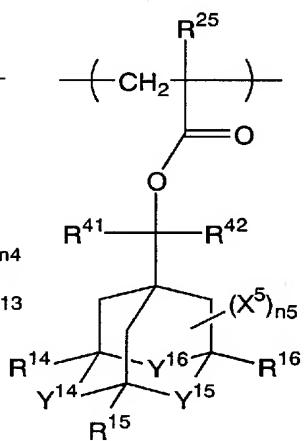
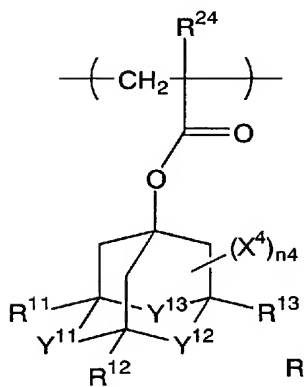
【 0 0 1 1 】

【 化 5 】



20

30



40

(式 (2-1) ~ 式 (2-6) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、及び R^{19} はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、及び X^6 は

50

それぞれ独立にヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びシアノ基、並びに置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 6 のアシル基及びエステル基からなる群より選ばれる少なくとも一つの基を有していてもよいヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、アシル基、アルコキシ基、もしくはエステル基を表す。置換基は直鎖状、分岐状のいずれでも構わない。 $n_1 \sim n_6$ はそれぞれ独立して 0 ～ 4 の整数を表し、 m は 1 または 2 を表す。なお、 n_N ($N = 1 \sim 6$) が 2 以上の場合には X^N は 1 種でも 2 種以上でもよい。 $R^{4.1}$ 、 $R^{4.2}$ 、及び $R^{4.3}$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を表す。

A^1 、 A^2 、 A^3 、及び A^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基または炭素数 1 ～ 6 のエステル基を表すか、あるいは、 A^1 と A^2 及び／または A^3 と A^4 が一緒になって $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ または炭素数 1 ～ 6 のメチレン鎖 $[-(CH_2)_k-]$ (k は 1 ～ 6 の整数を表す) を表す。メチレン鎖は分岐を有していてもよい。

$Y^{1.1}$ 、 $Y^{1.2}$ 、 $Y^{1.3}$ はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。

$Y^{1.4}$ 、 $Y^{1.5}$ 、 $Y^{1.6}$ はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。

$Y^{1.7}$ 、 $Y^{1.8}$ 、 $Y^{1.9}$ はそれぞれ独立に $-CH_2-$ または $-CO-O-$ を表し、そのうち少なくとも一つは $-CO-O-$ を表す。)

【0012】

また、本発明の第二の要旨は、重合することにより本発明の共重合体の構成単位となる単量体および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた溶液を、重合温度に加熱された有機溶剤中に滴下しながら重合を行う第一発明の共重合体の製造方法にある。

また本発明の第三の要旨は、第一発明の共重合体を含有するレジスト組成物にある。

また本発明の第四の要旨は、第三発明のレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、250nm以下の波長の光で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを有するパターン形成方法にある。

【0013】

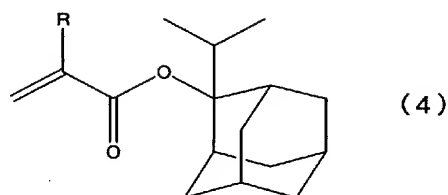
【発明の実施の形態】

本発明の共重合体は、前記式 (1) で表される構成単位を含有する。

例えば、本発明の共重合体は、式 (4) で表される (メタ) アクリル酸エステルを含む単量体を共重合して得られるものである。式 (4) で表される (メタ) アクリル酸エステルは、1 種であっても、2 種であってもよい。

【0014】

【化 6】



(式 (4) 中、 R は水素原子またはメチル基を表す。)

なお、「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の総称である。

【0015】

本発明の共重合体は、例えば、レジスト組成物用樹脂、特に化学増幅型レジスト組成物用樹脂として好適である。以下、本発明の共重合体が化学増幅型レジスト組成物用樹脂であ

る場合について説明する。

【0016】

化学増幅型レジスト組成物用樹脂には、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる性質と、ドライエッチング耐性とが要求される。前記式(1)で示される構成単位は、有機溶剤に対する優れた溶解性、耐熱性、高いドライエッチング耐性、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる性質を有する。

【0017】

本発明においては、前記式(4)で示される単量体に、これまで化学増幅型のポジ型レジストとして公知のドライエッチング耐性向上基や酸解離性基を有する(メタ)アクリル酸誘導体、ならびに(メタ)アクリル酸、マレイン酸、及びフマル酸等のアルカリ(水)溶液に可溶なエチレン性二重結合を有するカルボン酸、ならびにアクリル樹脂の製造に用いられる公知の単量体等を必要に応じ、適宜組み合わせ、共重合させて用いることができる。

10

【0018】

前記の(メタ)アクリル酸誘導体としては、例えば(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシプロピル、(メタ)アクリル酸と2-ヒドロキシ-3-ピナノンとのエステル等のカルボキシル基の水酸基を酸解離性置換基で保護した(メタ)アクリル酸エステル、あるいは(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ナフチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸3-オキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸とテルピネオールとのエステル、(メタ)アクリル酸と3-ブロモアセトンとのエステル等のカルボキシル基の水酸基を酸非解離性置換基で保護した(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

20

【0019】

また、アルカリ(水)溶液に可溶なエチレン性二重結合を有するカルボン酸としては、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ノルボルネン又はその一部をアルキル基、アルキルオキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、及びアルキルオキシカルボニル基等で置換したノルボルネン誘導体、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、及びヒドロキシエチルビニルエーテル等のビニルエーテル誘導体、スチレン、パラヒドロキシスチレン、パラメトキシスチレン、及びパラtert-ブトキシスチレン等のスチレン誘導体、ならびに無水マレイン酸等を挙げることができる。

30

【0020】

アクリル樹脂の製造に用いられる公知の単量体の例としては、(メタ)アクリル酸、又はこれらのカルボキシ基の水素原子をメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフラニル等の基で置換した(メタ)アクリル酸誘導体等を挙げることができる。

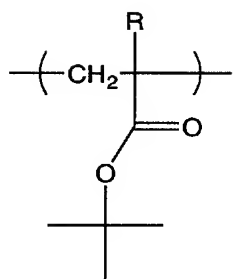
40

【0021】

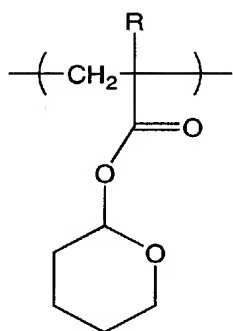
本発明の共重合体は、前記式(1)で表される酸に不安定な基(酸の作用で脱離しやすい基)を有する構成単位とともに、その他の酸に不安定な基を有する構成単位を1種または2種以上含有してもよい。酸に不安定な基を有する構成単位としては、例えば、式(6-1)~(6-19)で表される構成単位が挙げられる。

【0022】

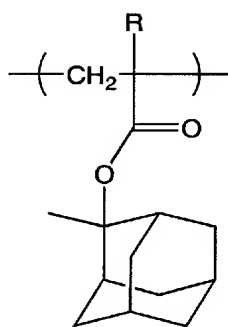
【化7】



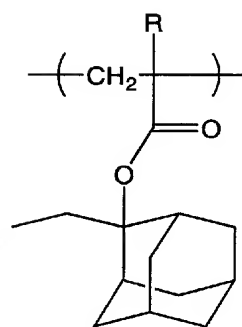
(6-1)



(6-2)

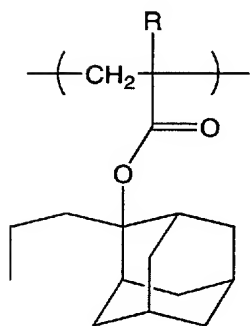


(6-3)

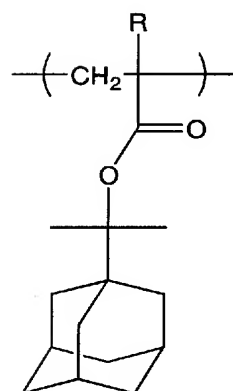


(6-4)

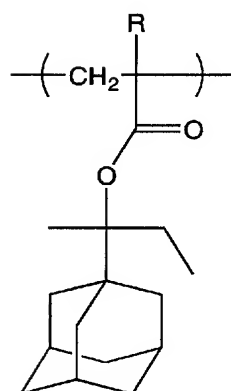
10



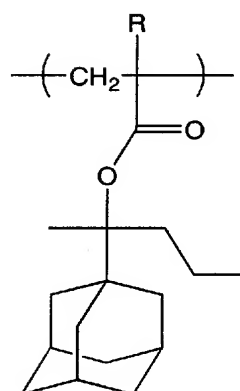
(6-5)



(6-6)



(6-7)

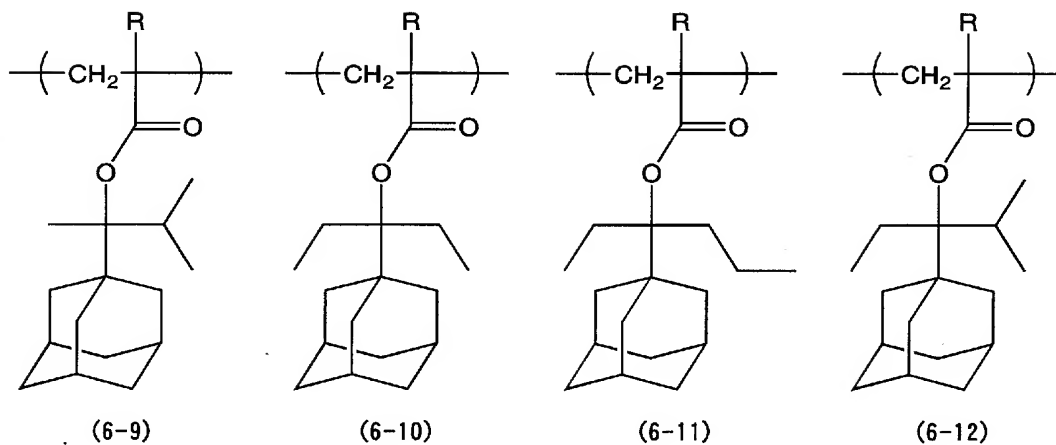


(6-8)

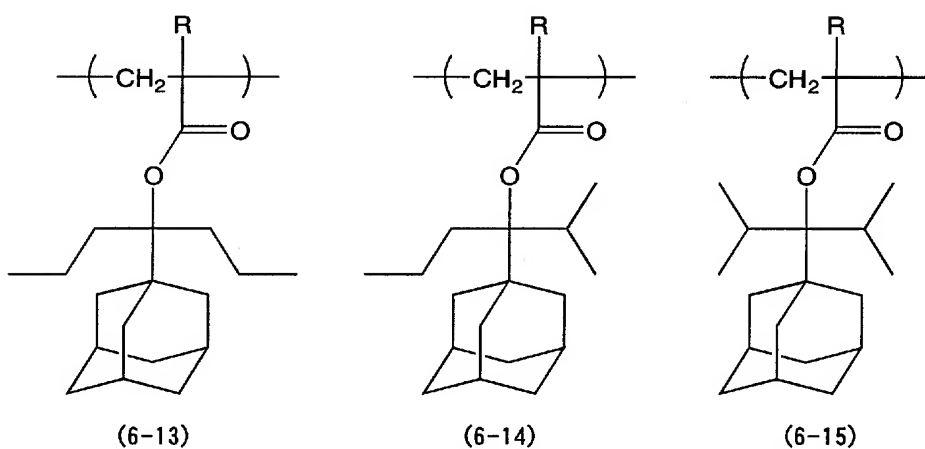
20

【 0 0 2 3 】

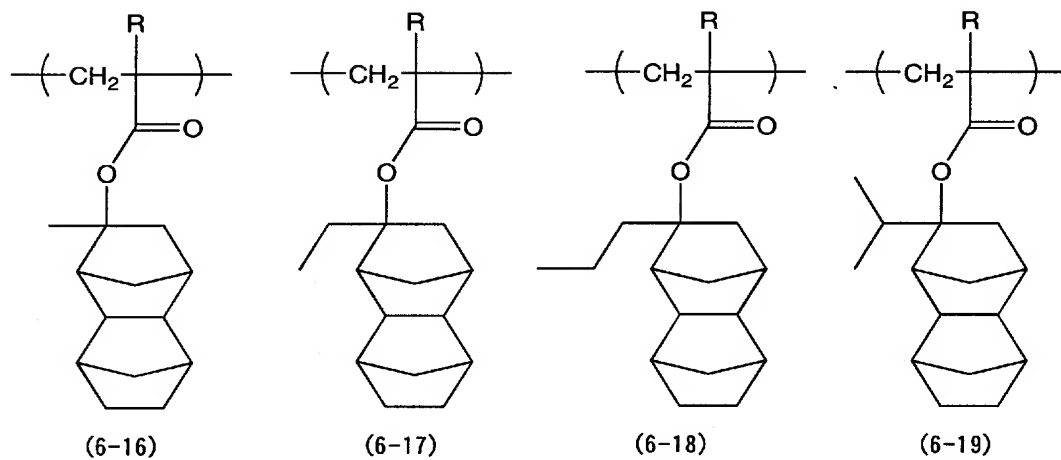
【 化 8 】



10



20



30

40

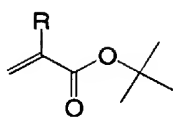
(式(6-1)～(6-19)中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)
中でも、レジストに必要とされるドライエッチング耐性が高い点から、前記式(6-3)～(6-19)で表される構成単位が好ましい。

【0024】

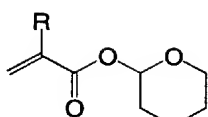
前記式(6-1)～(6-19)で表される構成単位は、それぞれ、例えば式(7-1)～(7-19)で表される単量体を共重合すること等によって得られる。

【0025】

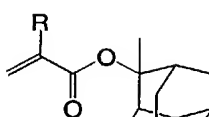
【化9】



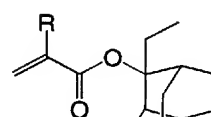
(7-1)



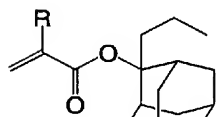
(7-2)



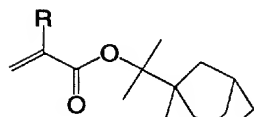
(7-3)



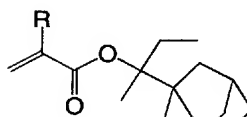
(7-4)



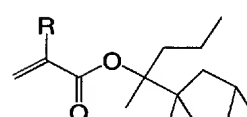
(7-5)



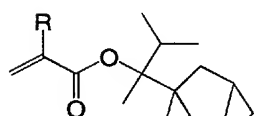
(7-6)



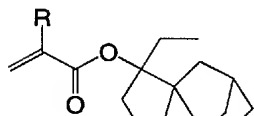
(7-7)



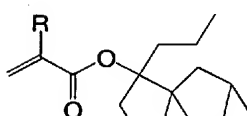
(7-8)



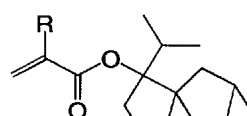
(7-9)



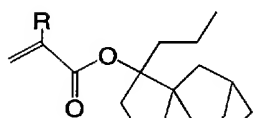
(7-10)



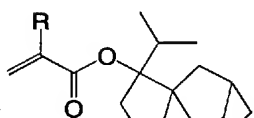
(7-11)



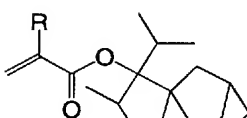
(7-12)



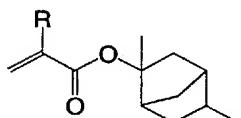
(7-13)



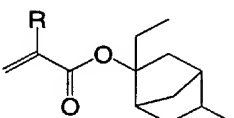
(7-14)



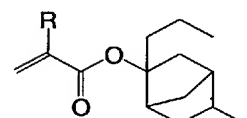
(7-15)



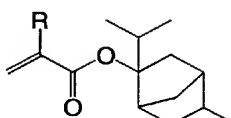
(7-16)



(7-17)



(7-18)



(7-19)

10

20

30

(式(7-1)～(7-19)中、 R^{71} は水素原子またはメチル基を表す。)

【0026】

本発明の共重合体は前記式(2-1)～(2-6)からなる群より選ばれる少なくとも一種のラクトン骨格を有する構成単位(以下、ラクトン骨格を有する構成単位ということもある)を含有する。ラクトン骨格を有する構成単位は、1種でも、2種以上でもよい。

【0027】

ラクトン骨格を有する構成単位は基板表面等に対する密着性に優れている。また、これらの構成単位が酸により脱離する保護基を有している場合、より優れた感度を有する。さらには、これらの構成単位中の全原子数に占める炭素原子数の割合(以下、炭素密度ともいう)が高い場合、より優れたドライエッチング耐性を有する。

40

【0028】

式(2-1)中の n_1 は、有機溶剤への溶解性が高い点から、0であることが好ましい。

式(2-1)中の m は、感度および解像度の点から、1であることが好ましい。

式(2-2)中の A^1 、 A^2 としては、ドライエッチング耐性が高い点から、一緒になって $-CH_2-$ が好ましく、有機溶剤への溶解性が高い点から、 $-O-$ が好ましい。

式(2-2)中の n_2 は、ドライエッチング耐性が高い点から、0であることが好ましい。

式(2-3)中の A^3 、 A^4 としては、ドライエッチング耐性が高い点から、 $-CH_2-$ が好ましく、有機溶剤への溶解性が高い点から、 $-O-$ が好ましい。式(2-3)中の n

50

7 は、ドライエッチング耐性が高い点から、0 であることが好ましい。

式 (2-4) 中の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} としては、有機溶剤への溶解性が高い点から、水素原子が好ましい。

式 (2-4) 中の Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{13} としては、基板表面等への密着性が高い点から、一つが $-CO-O-$ であり、残りの二つが $-CH_2-$ であることが好ましい。

式 (2-4) 中の n_4 は、ドライエッチング耐性が高い点から、0 であることが好ましい。

式 (2-5) 中の R^{41} 、 R^{42} としては、感度および解像度の点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

式 (2-5) 中の R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} としては、有機溶剤への溶解性が高い点から、水素原子が好ましい。

式 (2-5) 中の Y^{14} 、 Y^{15} 、 Y^{16} としては、基板表面等への密着性が高い点から、一つが $-CO-O-$ であり、残りの二つが $-CH_2-$ であることが好ましい。

式 (2-5) 中の n_5 は、ドライエッチング耐性が高い点から、0 であることが好ましい。

式 (2-6) 中の R^{43} としては、感度および解像度の点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

式 (2-6) 中の R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} としては、有機溶剤への溶解性が高い点から、水素原子が好ましい。

式 (2-6) 中の Y^{17} 、 Y^{18} 、 Y^{19} としては、基板表面等への密着性が高い点から、一つが $-CO-O-$ であり、残りの二つが $-CH_2-$ であることが好ましい。

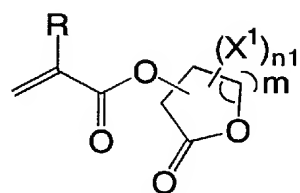
式 (2-6) 中の n_6 は、ドライエッチング耐性が高い点から、0 であることが好ましい。

【0029】

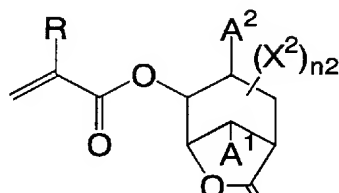
ラクトン骨格を有する構成単位を共重合体に導入するためには、例えば、式 (2-1m) ~ (2-6m) のラクトン骨格を有する単量体を共重合すればよい。ラクトン骨格を有する単量体は、1 種、あるいは、必要に応じて 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

【0030】

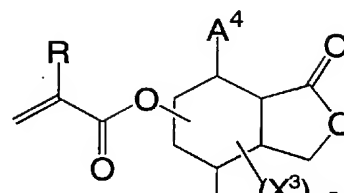
【化10】



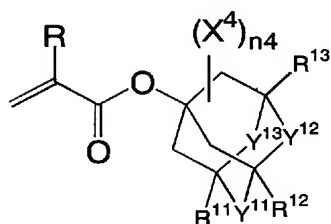
(2-1m)



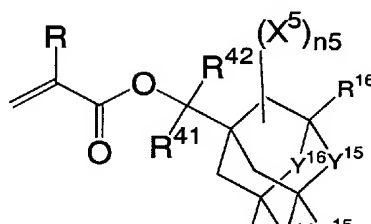
(2-2m)



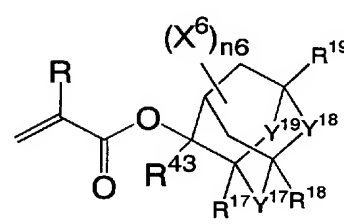
(2-3m)



(2-4m)



(2-5m)



(2-6m)

(R は水素原子またはメチル基を表し、 $X^1 \sim X^6$ 、 $n_1 \sim n_6$ 、 $A^1 \sim A^4$ 、 $Y^{11} \sim Y^{19}$ 、 $R^{11} \sim R^{19}$ 、及び $R^{41} \sim R^{43}$ は式 (2-1) ~ 式 (2-6) と同義であ

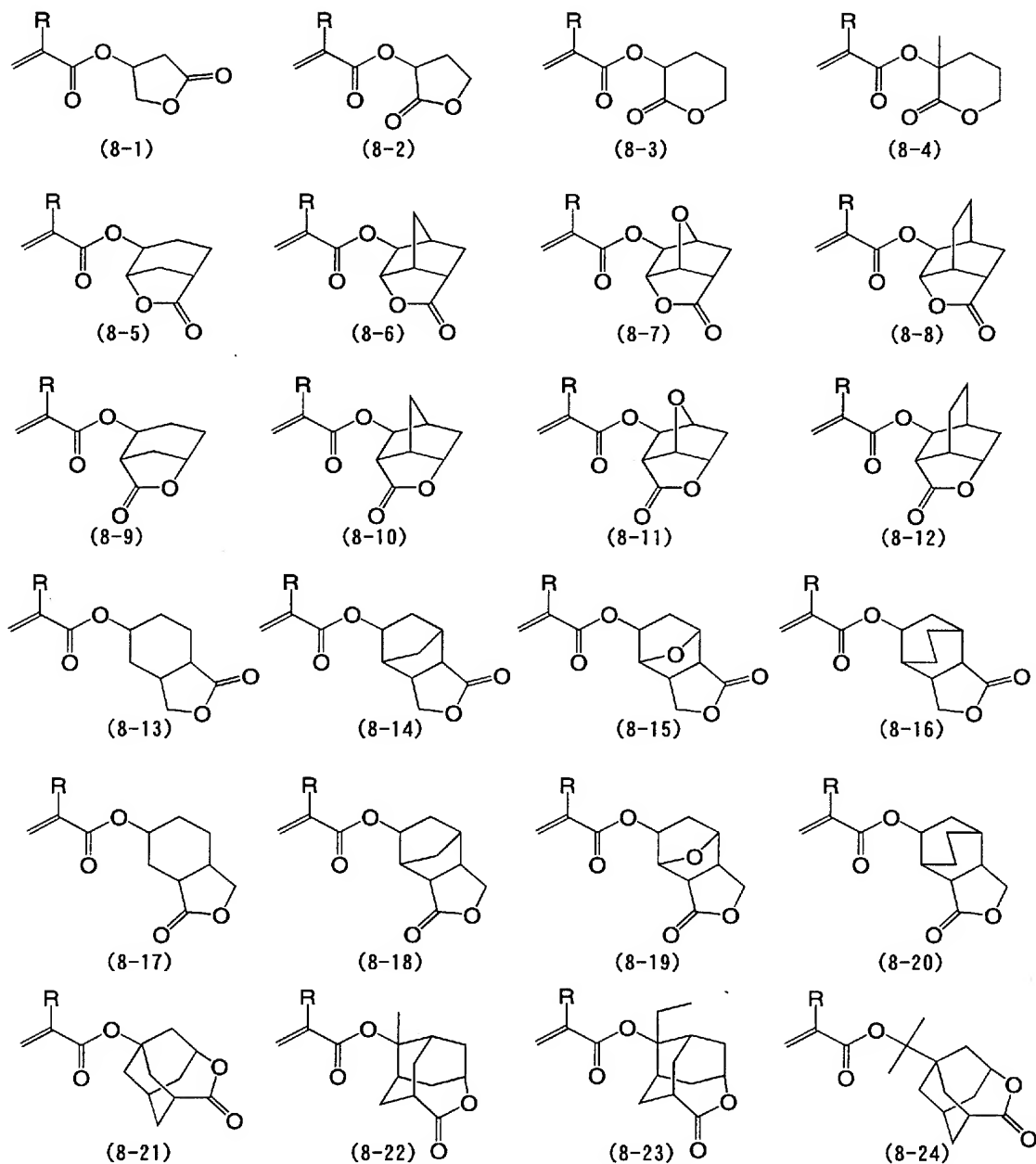
る。)

【0031】

ラクトン骨格を有する単量体として、具体的には、式(8-1)～(8-24)で表される単量体が挙げられる。これらの単量体は全ての配座異性体、光学異性体を含む概念であり、純粋な異性体として、またそれらの混合物として使用できる。

【0032】

【化11】



10

20

30

40

(式(8-1)～(8-24)中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

【0033】

ラクトン骨格を有する単量体としては、中でも、感度の点から、前記式(8-1)で表される単量体が好ましく、ドライエッチング耐性の点から、前記式(8-6)、(8-10)、(8-14)、(8-18)、(8-21)で表される単量体が好ましく、有機溶剤への溶解性の点から、前記式(8-7)、(8-11)、(8-15)、(8-19)で表される単量体が好ましい。

50

【0034】

共重合体中の前記式(1)で表される構成単位の比率に関し、下限は、感度および解像度の点で、15モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、40モル%以上が特に好ましい。上限は、基板表面等への密着性および有機溶剤への溶解性の点で、90モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

【0035】

共重合体中のラクトン骨格を有する構成単位の比率に関し、共重合体が前記式(1)で表される構成単位とラクトン骨格を有する構成単位からなる場合は、下限は10モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、35モル%以上が特に好ましい。上限は90モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

10

【0036】

共重合体中のラクトン骨格を有する構成単位の比率に関し、共重合体が前記式(1)で表される構成単位、ラクトン骨格を有する構成単位、およびその他の構成単位からなる場合は、下限は10モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましく、30モル%以上が特に好ましい。上限は90モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

【0037】

本発明の共重合体は、レジストパターン矩形性が良好な点から、式(1)で表される構成単位とラクトン骨格を有する構成単位とともに、極性基を有する構成単位を含有することが好ましい。極性基を有する構成単位は、1種としても、2種以上としてもよい。極性基を有する構成単位の比率の下限は、レジストパターン矩形性の点から5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、有機溶剤への溶解性の点から10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましい。さらに、マイクロゲル抑制の点から15モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましい。極性基を有する構成単位の比率の上限は、感度および解像度の点から70モル%以下が好ましく、55モル%以下がより好ましく、45モル%以下が特に好ましい。

20

【0038】

極性基を含有する共重合体が酸により脱離する保護基を有している場合、より優れた感度を有する。さらには、これらの構成単位が高い炭素密度を含有している場合、より優れた

30

ドライエッチング耐性を有する。極性基を有する構成単位としては限定はないが、感度あるいはドライエッチング耐性の点から、特に前記式(3-1)～(3-4)で表される構成単位が好ましい。

【0039】

式(3-1)中、 X^7 は有機溶剤への溶解性、パターン形状矩形性の点からヒドロキシ基、シアノ基が好ましく、 n^7 は、パターン形状矩形性の点から、1であることが好ましい。

式(3-2)中、 X^8 は有機溶剤への溶解性、パターン形状矩形性の点からヒドロキシ基、シアノ基が好ましく、 R^{45} 、 R^{46} としては、感度および解像度の点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。 n^8 は、パターン形状矩形性の点から、1であることが好ましい。

40

式(3-3)中、 X^9 は有機溶剤への溶解性、パターン形状矩形性の点からヒドロキシ基、シアノ基が好ましく、 R^{47} としては、感度および解像度の点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。また、有機溶剤への溶解性の点から水素原子が好ましい。 n^9 は、パターン形状矩形性の点から、1であることが好ましい。 q は、有機溶剤への溶解性の点から、0であることが好ましい。また、ドライエッチング耐性が高い点から、1であることが好ましい。

式(3-4)中、 X^{10} は有機溶剤への溶解性、パターン形状矩形性の点からヒドロキシ基、シアノ基が好ましく、 n^{10} は、パターン形状矩形性の点から、1であることが好ましい。

50

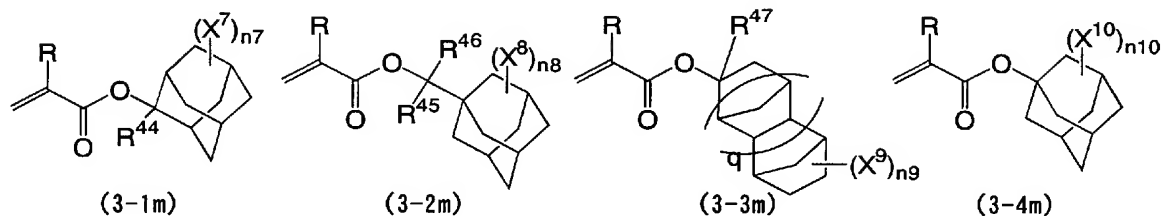
【 0 0 4 0 】

極性基を有する構成単位を共重合体に導入するためには、例えば極性基を有する単量体を共重合すればよい。極性基を有する単量体は、1種、あるいは、必要に応じて2種以上を組み合わせて使用することができる。

このような単量体としては式(3-1m)～(3-4m)が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 2 】



10

(Rは水素またはメチル基を表す。その他の記号は式(3-1)～(3-4)と同義である。)

【 0 0 4 2 】

極性基を有する単量体で前記以外の化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル(以下tBMAと表すことがある)、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸n-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸i-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸n-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸i-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸t-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロドデカニル、(メタ)アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-n-プロピル、(メタ)アクリル酸2, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-n-プロピル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸メチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸エチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸2-エチルヘキシル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸n-プロピル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸i-プロピル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸n-ブチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸i-ブチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸t-ブチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸メトキシメチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸エトキシエチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸n-プロポキシエチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸i-プロポキシエチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸n-ブトキシエチル、 α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸i-ブトキシエチル、及び α -(トリ)フルオロメチルアクリル酸t-ブトキシエチル等の直鎖または分岐構造を持つ(メタ)アクリル酸エステル、並びにマレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、及び無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびカルボン酸無水物、並びにN-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル、及びビニルピロリドンが使用可能であるが、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸シアノアルキル、(メタ)アクリル酸アミノアルキル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アク

20

30

40

50

リル酸イソボルニルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アクリル酸アダマンチルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体、(メタ)アクリル酸テトラシクロドデカニルの環式炭化水素基上に極性置換基を有する誘導体が好ましい。

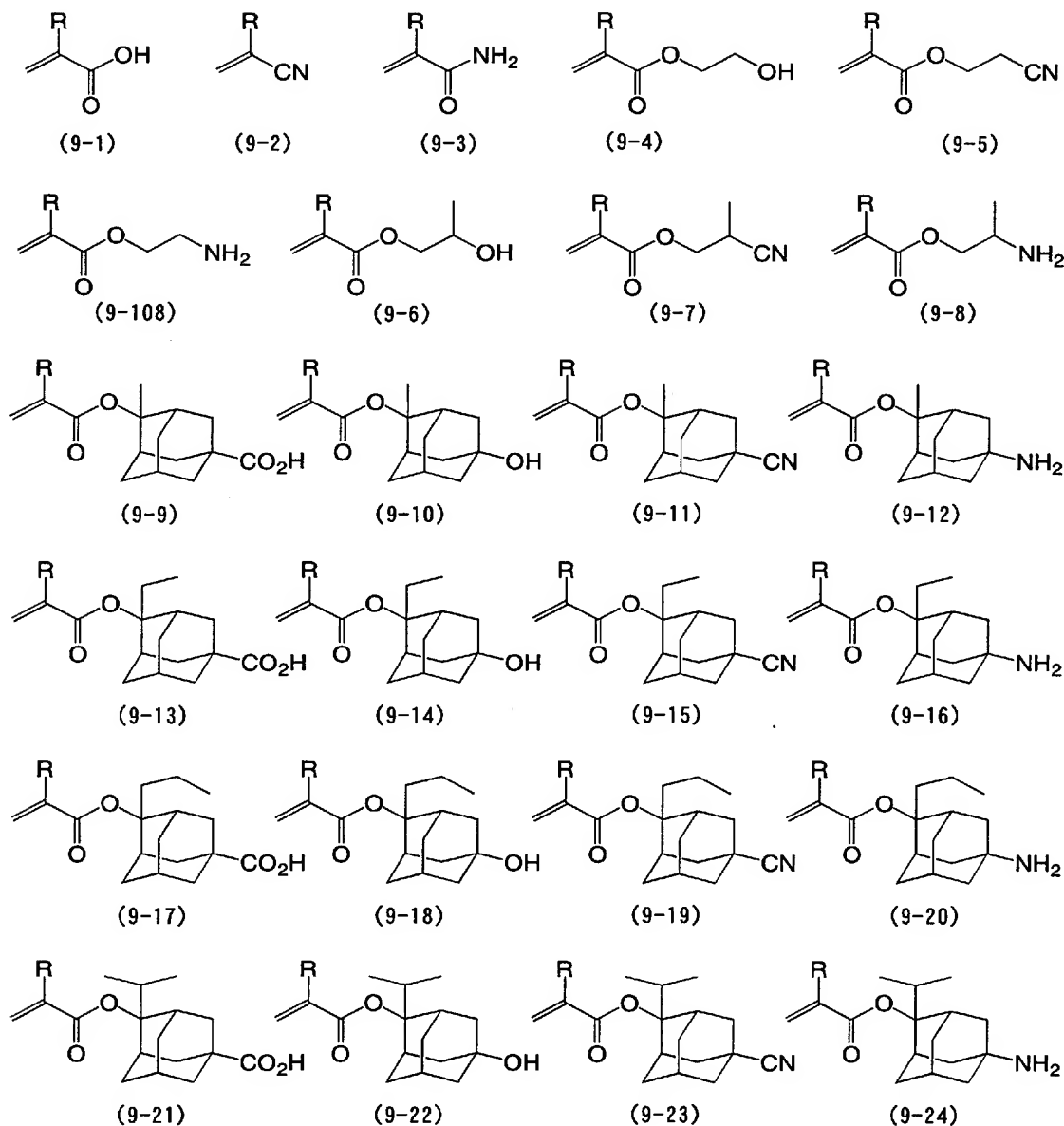
【0043】

極性基を有する単量体として、具体的には、式(9-1)～(9-109)で表される単量体が挙げられる。これらの単量体は全ての配座異性体、光学異性体を含む概念であり、

10

【0044】

【化13】



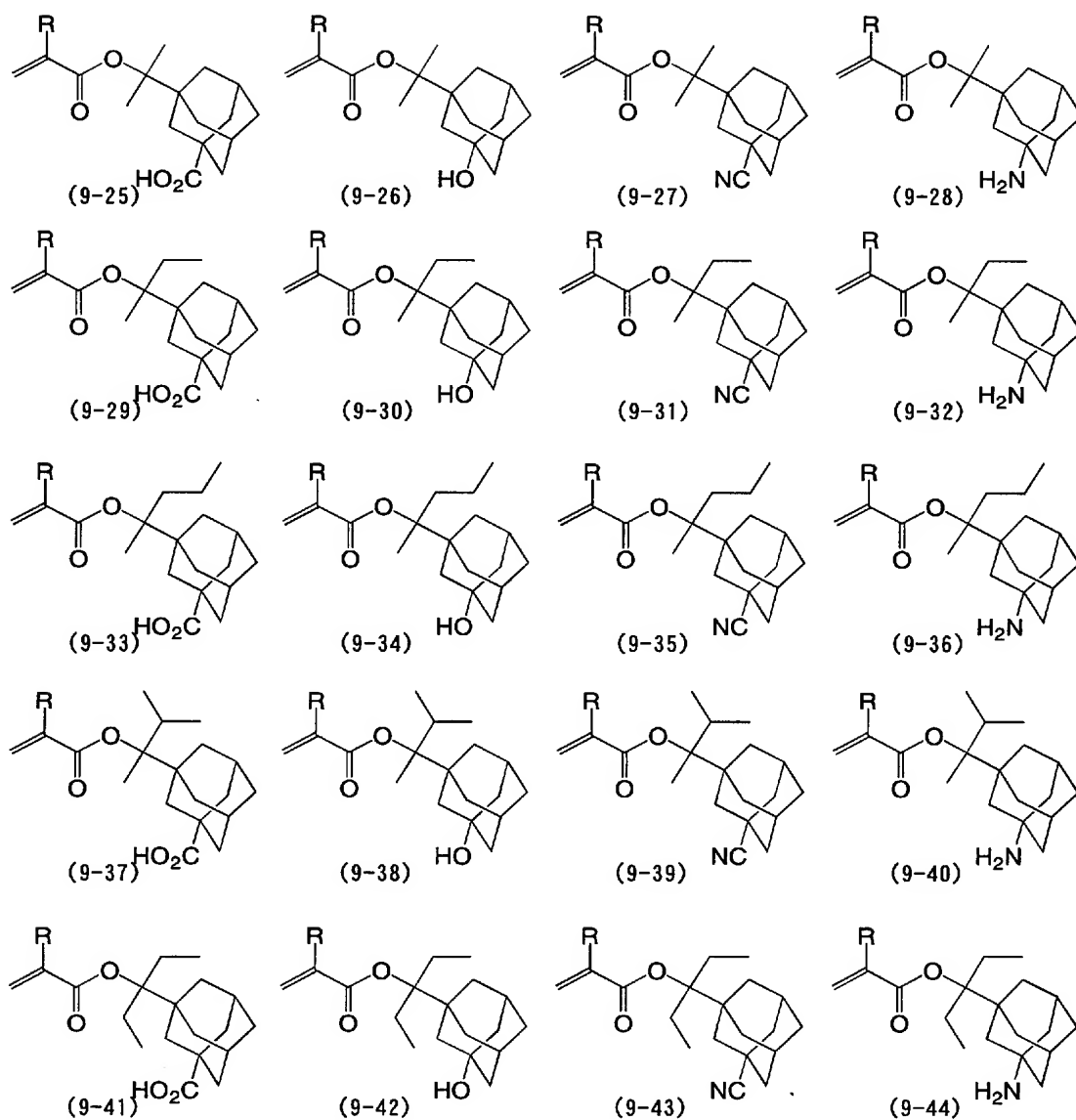
20

30

40

【0045】

【化14】



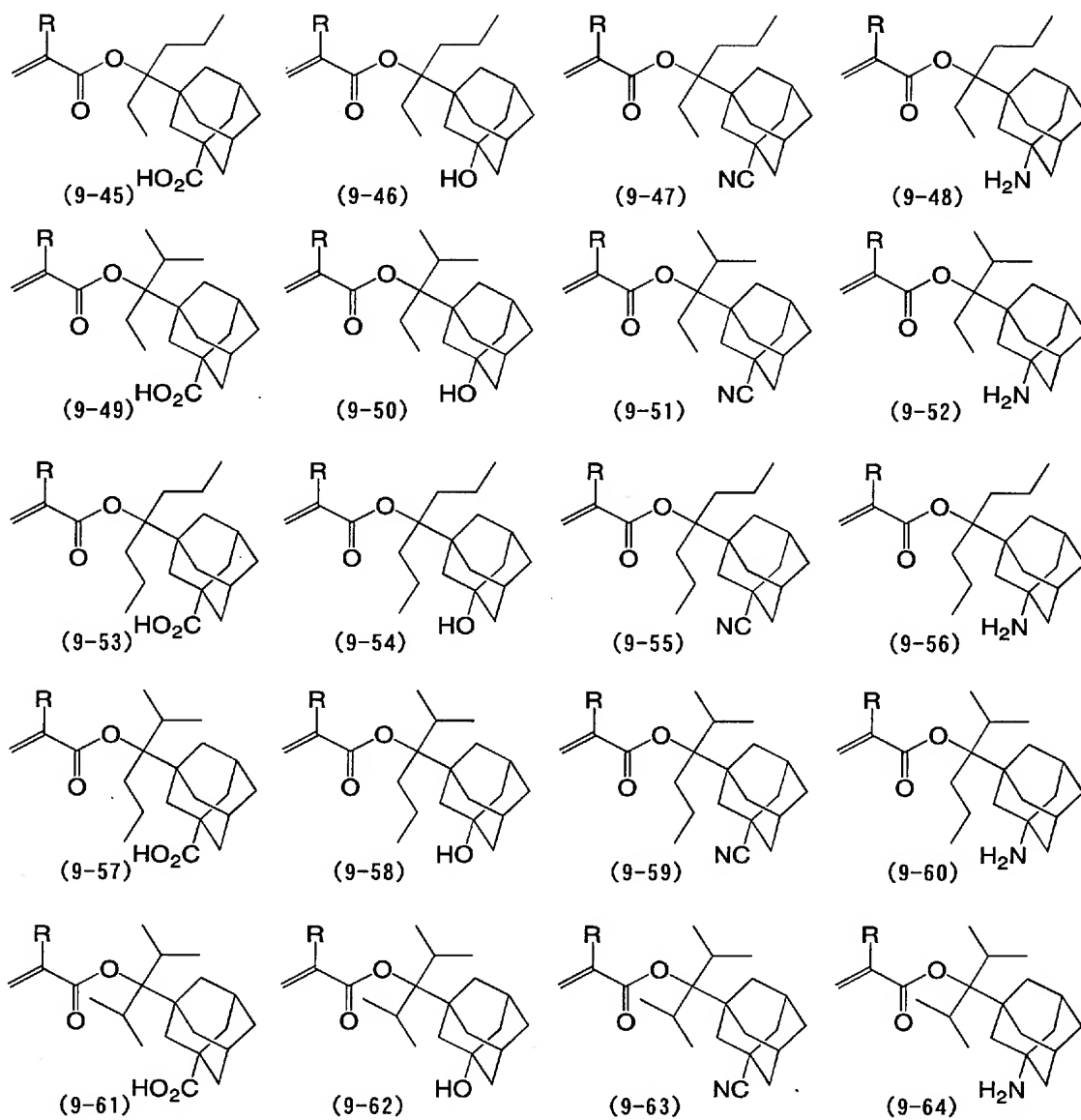
10

20

30

【 0 0 4 6 】

【 化 1 5 】



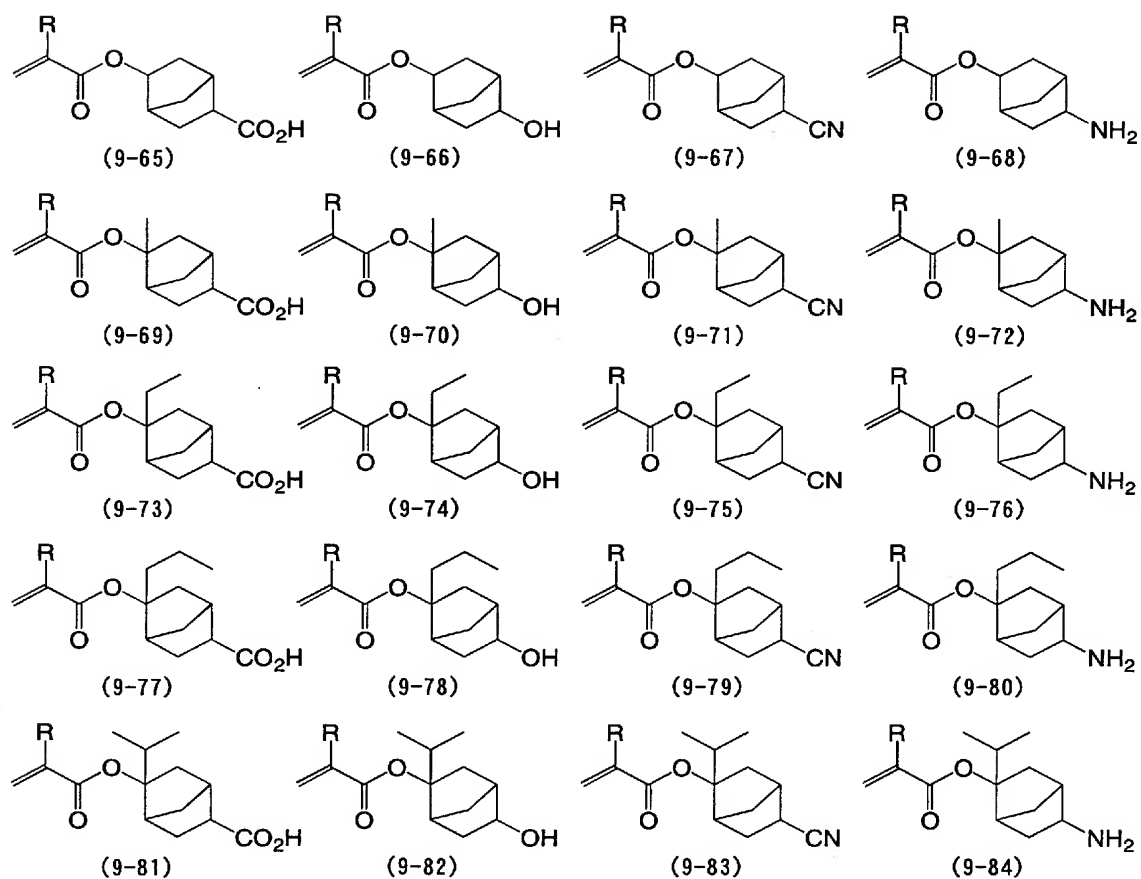
10

20

30

【 0 0 4 7 】

【 化 1 6 】

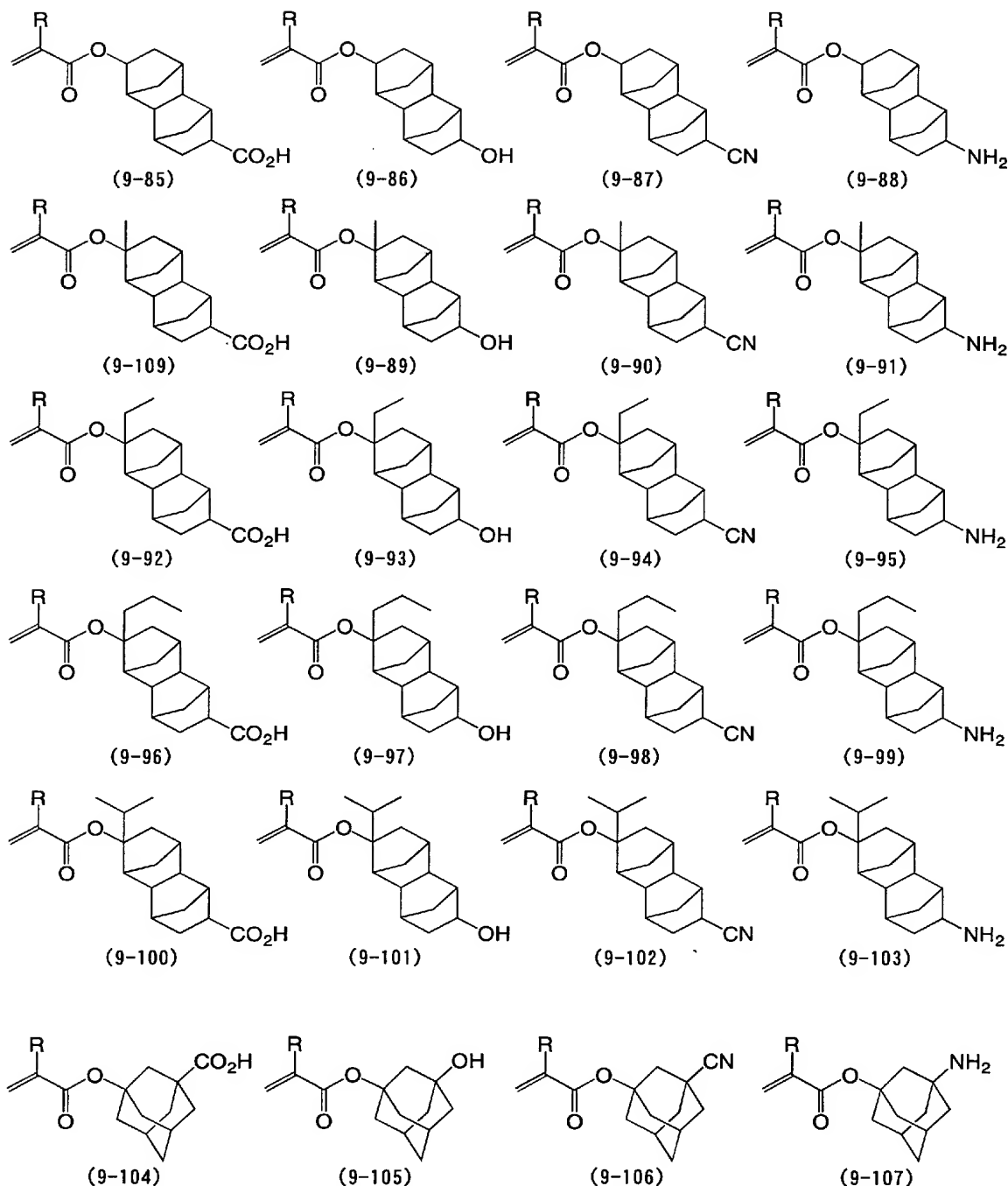


10

20

【 0 0 4 8 】

【 化 1 7 】



10

20

30

(式(9-1)～(9-109)中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

【0049】

極性基を有する単量体としては、中でも、ドライエッチング耐性の高い点から、前記式(9-9)～(9-109)で表される単量体がより好ましく、有機溶剤への溶解性の点から、前記式(9-1)～(9-8)および(9-108)、前記式(9-65)～(9-68)、前記式(9-85)～(9-88)、および前記式(9-104)～(9-109)で表される単量体がより好ましく、感度の点から、前記式(9-9)～(9-64)、前記式(9-69)～(9-84)、前記式(9-89)～(9-103)および前記式(9-109)で表される単量体がより好ましい。

【0050】

本発明の共重合体は、ArFエキシマレーザーリソグラフィ用を使用する場合は、前記式(1)で表される構成単位と、ラクトン骨格を有する構成単位と、前記の極性基を有す

40

50

る構成単位を含有することが好ましい。

【0051】

本発明の共重合体は、さらに、前記式(1)で表される構成単位、ラクトン骨格を有する構成単位および極性基を有する構成単位以外の構成単位を含有していてもよい。すなわち、本発明のレジスト用共重合体は、前記式(4)で表される単量体、ラクトン骨格を有する単量体および極性基を有する単量体以外の共重合可能な他の単量体を共重合したものであってもよい。

【0052】

このような他の単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ヒドロキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルヒドロキシスチレン、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシスチレン、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシスチレン、p-t-ペルフルオロブチルスチレン、およびp-(2-ヒドロキシ-i-プロピル)スチレン等の芳香族アルケニル化合物、エチレン、プロピレン、ノルボルネン、テトラフルオロエチレン、エチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、およびテトラフルオロエチレン等が挙げられる。これらの単量体は、必要に応じて1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、これらの単量体が酸により脱離する保護基を有している場合、より優れた感度を有する。

通常、これらの単量体は、共重合体中のこれらの単量体単位由来の構成単位が20モル%以下の範囲となるような量を用いることが好ましい。

【0053】

本発明の共重合体において、各構成単位は任意のシーケンスを取り得る。したがって、この共重合体は、ランダム共重合体であっても、交互共重合体であっても、ブロック共重合体であっても、グラフト共重合体であってもよい。

【0054】

本発明のレジスト用共重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、1,000~100,000の範囲内であることが好ましく、2,000~50,000の範囲内であることがより好ましく、4,000~30,000の範囲内であることがさらに好ましい。分子量は後述する重合開始剤の使用量を増減することによって調整することができる。また、分子量は後述する連鎖移動剤を使用することでも調整することができる。

【0055】

本発明の共重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、熱により効率的にラジカルを発生するものが好ましい。このような重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物；2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン等の有機過酸化物等が挙げられる。重合時の安全性等を考慮すると、用いる重合開始剤としては、10時間半減期温度が60℃以上のものが好ましい。

【0056】

本発明のレジスト用共重合体を製造する際には、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤を使用することにより、低分子量の共重合体を製造する場合に重合開始剤の使用量を少なくすることができ、また、得られる共重合体の分子量分布を狭くすることができる。

好適な連鎖移動剤としては、例えば、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、1-オクタチオール、1-デカンチオール、1-テトラデカンチオール、シクロヘキサンチオール、2-メチル-1-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。

【0057】

重合開始剤の使用量は、共重合体の収率を向上させる点から、共重合に使用する単量体全量に対して0.3モル%以上が好ましく、共重合体の分子量分布を狭くさせる点から、共重合に使用する単量体全量に対して30モル%以下が好ましい。

連鎖移動剤の使用量は、共重合体の分子量分布を狭くさせる点から、共重合に使用する単量体全量に対して0モル%以上が好ましく、共重合体をレジスト組成物として使用する際の感度/および解像度や基板表面等への密着性等のレジスト性能を低下させない点から、

10

20

30

40

50

30モル%以下が好ましい。

【0058】

得られた共重合体中には重合開始剤及び連鎖移動剤由来の構造が含まれる。光リソグラフィーにおいて使用されるレジスト用共重合体を製造する場合、光リソグラフィーで用いる光源の波長領域で光線透過率の低下が少ない重合開始剤及び連鎖移動剤が好ましい。A r Fの場合は用いる重合開始剤及び連鎖移動剤としては、分子構造中に芳香環を有しないものが好ましい。

【0059】

本発明の共重合体の製造方法は特に限定されないが、溶液重合または滴下重合により製造することが好ましく、特に、重合することにより本発明の共重合体の構成単位となる単量体および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた溶液を、重合温度に加熱された有機溶剤中に滴下しながら重合を行う製造方法（以下滴下溶液重合と呼ぶ）が好ましい。滴下溶液重合法で本発明のレジスト用共重合体を製造することにより、分子量分布の狭い共重合体を得られる。また、重合溶液中の単量体消費速度が比較的一定になるため、組成分布の狭い共重合体を得られる。

【0060】

滴下溶液重合法においては、例えば、有機溶剤をあらかじめ重合容器に仕込み、所定の重合温度まで加熱した後、単量体および重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を、重合容器内の有機溶剤中に滴下する。

滴下溶液重合法における重合温度は特に限定されないが、通常、50～150℃の範囲内であることが好ましい。

【0061】

滴下溶液重合法において用いられる有機溶剤としては、用いる単量体、重合開始剤および得られる共重合体、さらに連鎖移動剤を使用する場合はその連鎖移動剤のいずれをも溶解できる溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、1, 4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン（以下「THF」とも言う。）、メチルエチルケトン（以下「MEK」とも言う。）、メチルイソブチルケトン（以下「MIBK」とも言う。）、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下「PGMEA」とも言う。）、乳酸エチル等が挙げられる。

【0062】

有機溶剤中に滴下する単量体溶液の単量体濃度は特に限定されないが、5～50質量%の範囲内であることが好ましい。

なお、重合容器に仕込む有機溶剤の量は特に限定されず、適宜決めればよい。通常は、共重合に使用する単量体全量に対して0.3～7倍量の範囲内で使用する。

【0063】

溶液重合等の方法によって製造された共重合体溶液は、必要に応じて、1, 4-ジオキサン、アセトン、THF、MEK、MIBK、γ-ブチロラクトン、PGMEA、乳酸エチル等の良溶剤で適当な溶液粘度に希釈した後、メタノール、水等の多量の貧溶剤中に滴下して共重合体を析出させる。この工程は一般に再沈殿と呼ばれ、重合溶液中に残存する単量体や重合開始剤等の未反応物を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるので、できるだけ取り除くことが好ましい。再沈殿工程は、場合により不要となることもある。その後、その析出物を濾別し、十分に乾燥して本発明の共重合体を得る。また、濾別した後、乾燥せずに湿粉のまま使用することもできる。また、共重合体溶液はそのまま、または適当な溶剤で希釈してレジスト組成物として使うことも出来る。その際、保存安定剤等を添加してもよい。

【0064】

本発明は前記の共重合体を含有するレジスト組成物である。

本発明のレジスト組成物は、前記のような本発明の共重合体を溶剤に溶解したもの、共重合体溶液をそのまま使用したもの、または共重合体溶液を適当な溶剤で希釈したものであ

る。本発明のレジスト用共重合体は、1種でも、2種以上でもよい。

【0065】

本発明のレジスト組成物において、有機溶剤は目的に応じて任意に選択される。

溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖もしくは分岐鎖ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；1,4-ジオキサン、炭酸エチレン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶剤は、1種でも、2種以上でもよい。

【0066】

溶剤の含有量は、通常、レジスト用共重合体（本発明の共重合体）100質量部に対して200質量部以上であり、300質量部以上であることがより好ましい。また、溶剤の含有量は、通常、レジスト用共重合体（本発明の共重合体）100質量部に対して5000質量部以下であり、2000質量部以下であることがより好ましい。

【0067】

本発明のレジスト用共重合体を化学増幅型レジストとして使用する場合は光酸発生剤を含有する。ここで、光酸発生剤とは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。光酸発生剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0068】

このような光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる。光酸発生剤としては、中でも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等のオニウム塩化合物が好ましく、具体的には、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0069】

光酸発生剤の含有量は、選択された光酸発生剤の種類により適宜決められるが、通常、レジスト用共重合体（本発明の共重合体）100質量部に対して0.1質量部以上であり、0.5質量部以上であることがより好ましい。光酸発生剤の含有量をこの範囲にすることにより、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることができる。また、光酸発生剤の含有量は、通常、レジスト用共重合体（本発明の共重合体）100質量部に対して20質量部以下であり、10質量部以下であることがより好ましい。光酸発生剤の含有量をこの範囲にすることにより、レジスト組成物の安定性が向上し、組成物を塗布する際の塗布むらや現像時のスカム等の発生が十分に少なくなる。

【0070】

さらに、本発明のレジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、クエンチャー、増感

剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。また、これらの添加剤の配合量は特に限定されず、適宜決めればよい。本発明のレジスト用共重合体は、金属エッチング用、フォトファブ리케이션用、製版用、ホログラム用、カラーフィルター用、位相差フィルム用等のレジスト組成物として使用してもよい。

【0071】

次に、本発明のパターン形成方法の一例について説明する。

最初に、パターンを形成するシリコンウエハー等の被加工基板の表面に、本発明のレジスト組成物をスピンコート等により塗布する。そして、このレジスト組成物が塗布された被加工基板は、ベーキング処理（プリベーク）等で乾燥し、基板上にレジスト膜を形成する 10

。次いで、このようにして得られたレジスト膜に、フォトマスクを介して、250nm以下の波長の光若しくは電子線を照射する（露光）。250nm以下の波長の光としては、KrFエキシマレーザーまたはArFエキシマレーザーが好ましく、特にArFエキシマレーザーが好ましい。

【0072】

光照射（露光）後、適宜熱処理（露光後ベーク、PEB）し、基板をアルカリ現像液に浸漬し、露光部分を現像液に溶解除去する（現像）。そして、現像後、基板を純水等で適宜リンス処理する。このようにして被加工基板上にレジストパターンが形成される。

【0073】

通常、レジストパターンが形成された被加工基板は、適宜熱処理（ポストベーク）してレジストを強化し、レジストのない部分を選択的にエッチングする。エッチングを行った後、レジストは、通常、剥離剤を用いて除去される。 20

【0074】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、各実施例、比較例中「部」とあるのは、特に断りのない限り「質量部」を示す。

また、以下のようにして製造した共重合体の物性等を測定した。

【0075】

＜共重合体の質量平均分子量および分子量分布＞ 30

約20mgのレジスト用共重合体を5mLのテトラヒドロフランに溶解し、0.5μmメンブランフィルターで濾過して試料溶液を調製し、この試料溶液を東ソー社製ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した。分離カラムは昭和電工社製、Shodex GPC K-805L（商品名）を3本直列にしたものを用い、溶剤はテトラヒドロフラン、流量1.0mL/min、検出器は示差屈折計、測定温度40℃、注入量0.1mLで、標準ポリマーとしてポリスチレンを使用して測定した。

【0076】

＜共重合体の平均共重合組成比（モル％）＞

¹H-NMRの測定により求めた。この測定は、日本電子社製、GSX-400型FT-NMR（商品名）を用いて、約5質量％の共重合体試料の重水素化クロロホルム、重水素化アセトンまたは重水素化ジメチルスルホキシドの溶液を直径5mmφの試験管に入れ、測定温度40℃、観測周波数400MHz、シングルパルスモードにて、64回の積算で行った。 40

【0077】

＜有機溶剤への溶解性＞

固形分濃度が20質量％になるように、所定量のPGMEAに室温で攪拌しながら共重合体を溶解させ、完全に溶解するまでの時間を測定した。

表1中の記号の意味は、レジスト用共重合体が完全に溶解するまでの時間が、

◎：1時間未満であった、 50

○： 1 時間以上 3 時間未満であった、
△： 3 時間以上 2 4 時間未満であった、
×： 2 4 時間以上、または不溶であった、
である。

また、レジスト組成物の調製及びその物性の測定は次のように行った。

【 0 0 7 8 】

<レジスト組成物の調製>

共重合体 1 0 0 部と、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリプレート 2 部と、溶剤である P G M E A 7 0 0 部とを混合して均一溶液とした後、孔径 0 . 1 μ m のメンブランフィルターで濾過し、レジスト組成物を調製した。

10

【 0 0 7 9 】

<レジストパターンの形成>

調製したレジスト組成物をシリコンウエハー上にスピコートし、ホットプレートを用いて 1 2 0 $^{\circ}$ C、6 0 秒間プリベークを行い、膜厚 0 . 4 μ m のレジスト膜を形成した。次いで、A r F エキシマレーザー露光機（波長：1 9 3 n m）を使用して露光した後、ホットプレートを用いて 1 2 0 $^{\circ}$ C、6 0 秒間露光後ベークを行った。次いで、2 . 3 8 質量 % 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で 6 0 秒間現像し、純水で洗浄し、乾燥してレジストパターンを形成した。

【 0 0 8 0 】

<感度>

0 . 1 6 μ m のライン・アンド・スペース（L / S、L：ライン（レジストが残存した部分）、S：スペース（レジストが溶解した部分））を 1 / 1 の線幅に形成する最小露光量（m J / c m²）を感度として測定した。

20

【 0 0 8 1 】

<解像度>

L / S を 1 / 1 の線幅に形成する最小露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ μ m）を解像度とした。

【 0 0 8 2 】

<マイクロゲル量>

調製したレジスト組成物について、調液直後の溶液中のマイクロゲルの数（マイクロゲル初期値）と、4 $^{\circ}$ C で 1 週間放置した後の溶液中のマイクロゲルの数（経時後のマイクロゲルの数）とをリオン社製パーティクルカウンターにて測定した。そして、マイクロゲル初期値とともに、（経時後のマイクロゲルの数）－（マイクロゲル初期値）で計算されるマイクロゲル増加数を測定した。

30

なお、ここでは、レジスト組成物 1 m L 中に存在する 0 . 2 5 μ m 以上の粒径を有するマイクロゲルの数を測定した。

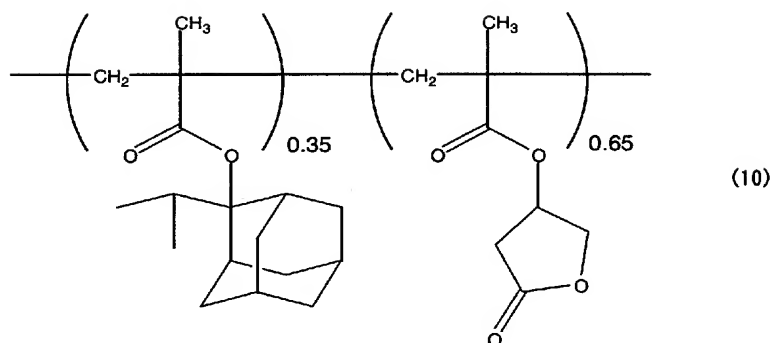
【 0 0 8 3 】

〔実施例 1〕 式（1 0）で示される共重合体の製造

【 0 0 8 4 】

【化 1 8】

40



10

【0085】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、PGMEA 17.3部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-イソプロピルアダマンタン（以下、IPAdMAと表すことがある）10.7部、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン（以下、HGBMAと表すことがある）10.0部、PGMEA 31.2部およびアゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNと表すことがある）0.28部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。次いで、得られた反応溶液をメタノール800部に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。この沈殿を濾別し、減圧下50℃で約10時間乾燥した。そして、この沈殿を再度メタノール800部に攪拌しながら投入し、得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥して式(10)の共重合体を得た。

20

この共重合体及びレジスト組成物の各物性を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPAdMA:HGBMA=35:65であった。

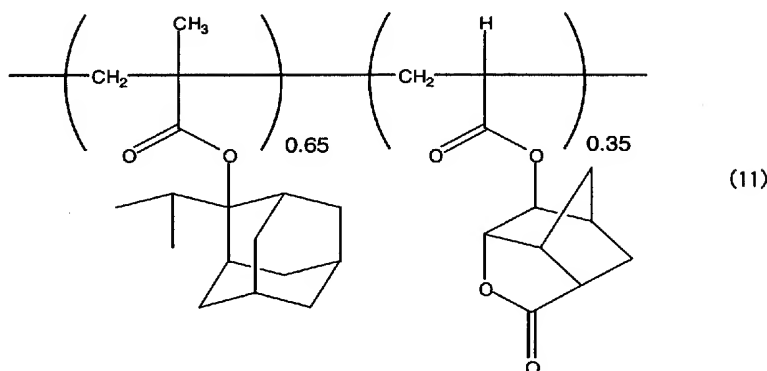
【0086】

〔実施例2〕 式(11)で示される共重合体の製造

【0087】

【化19】

30



40

【0088】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 20.2部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。IPAdMA 16.8部、2-exo-アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン（以下、OTNAと表すことがある）7.5部、PGMEA 36.4部およびAIBN 0.58部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(11)の共重合体を得た。

50

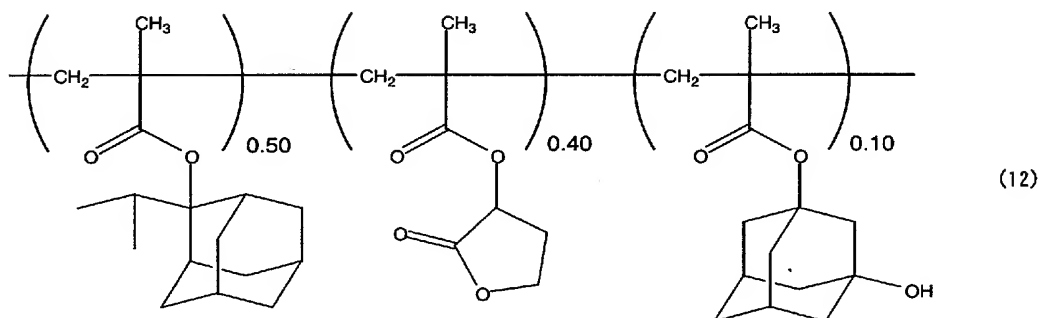
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d M A : O T N M A = 6 5 : 3 5 であった。

【 0 0 8 9 】

〔実施例 3〕 式 (1 2) で示される共重合体の製造

【 0 0 9 0 】

【化 2 0 】



10

【 0 0 9 1 】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で P G M E A 1 8 . 9 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 8 0 ℃ に上げた。I P A d M A 1 4 . 4 部、 α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（以下、G B L M A と表すことがある）6 . 1 部、1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン（以下、H A d M A と表すことがある）2 . 1 部、P G M E A 3 4 . 0 部、A I B N 0 . 4 8 部および n-オクチルメルカプタン 0 . 1 5 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、8 0 ℃ で 1 時間保持した。以下、実施例 1 と同様に操作し、式 (1 2) の共重合体を得た。

20

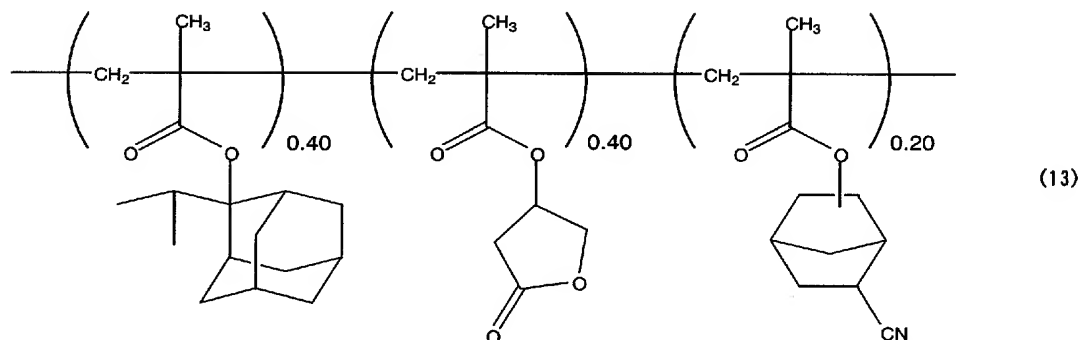
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d M A : G B L M A : H A d M A = 5 0 : 4 0 : 1 0 であった。

【 0 0 9 2 】

〔実施例 4〕 式 (1 3) で示される共重合体の製造

【 0 0 9 3 】

【化 2 1 】



40

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で P G M E A 1 8 . 1 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 8 0 ℃ に上げた。I P A d M A 1 1 . 8 部、H G B M A 6 . 3 部、2-または3-シアノ-5-ノルボルニルメタクリレート（以下、C N N M A と表すことがある）3 . 7 部、P G M E A 3 2 . 7 部およびジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート（以下、D A I B と表すことがある）

50

0.73部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(13)の共重合体を得た。

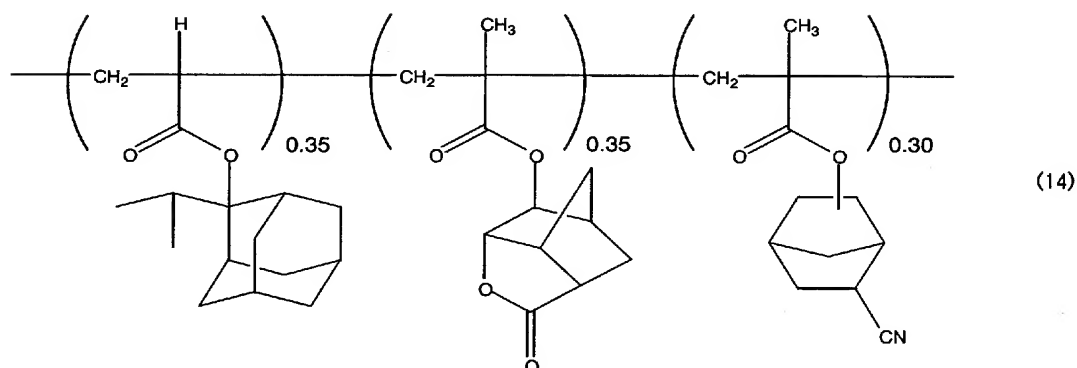
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPA dMA : HGBMA : CNNMA = 40 : 40 : 20であった。

【0094】

〔実施例5〕 式(14)で示される共重合体の製造

【0095】

【化22】



10

20

【0096】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 19.0部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-アクリロイルオキシ-2-イソプロピルアダマンタン（以下、IPA dAと表すことがある）10.7部、2-exo-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン（以下、OTNMAと表すことがある）6.4部、CNNMA 5.7部、PGMEA 34.3部およびAIBN 0.78部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(14)の共重合体を得た。

30

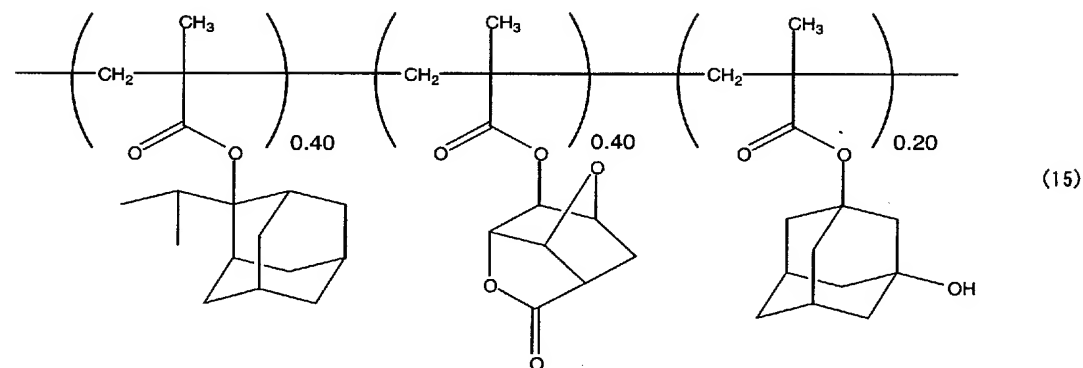
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPA dA : OTNMA : CNNMA = 35 : 35 : 30であった。

【0097】

〔実施例6〕 式(15)で示される共重合体の製造

【0098】

【化23】



40

【0099】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰

50

雰囲気下で P G M E A 20.0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。I P A d M A 11.5 部、2-*exo*-(メタ)アクリロイルオキシ-4,8-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン(以下、O N L M A と表すことがある)8.3 部、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(以下、H A d A と表すことがある)4.2 部、P G M E A 36.1 部、D A I B O.15 部および 2-メルカプトエタノール 0.16 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃ で 1 時間保持した。以下、実施例 1 と同様に操作し、式(15)の共重合体を得た。

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d M A : O N L M A : H A d A = 40 : 40 : 20 であった。

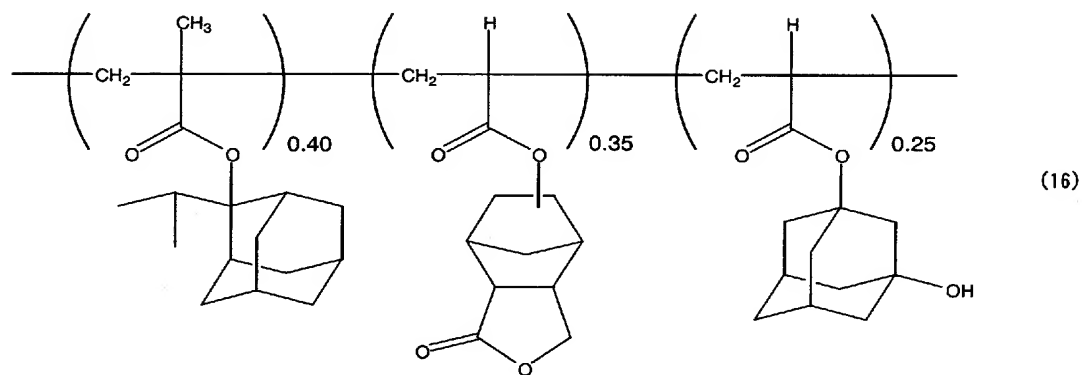
10

【0100】

[実施例 7] 式(16)で示される共重合体の製造

【0101】

【化 24】



20

【0102】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で P G M E A 19.8 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。I P A d M A 10.5 部、8-または 9-アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン(以下、O T D A と表すことがある)7.8 部、H A d A 5.6 部、P G M E A 35.7 部および A I B N 0.90 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃ で 1 時間保持した。以下、実施例 1 と同様に操作し、式(16)の共重合体を得た。

30

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d M A : O T D A : H A d A = 40 : 35 : 25 であった。

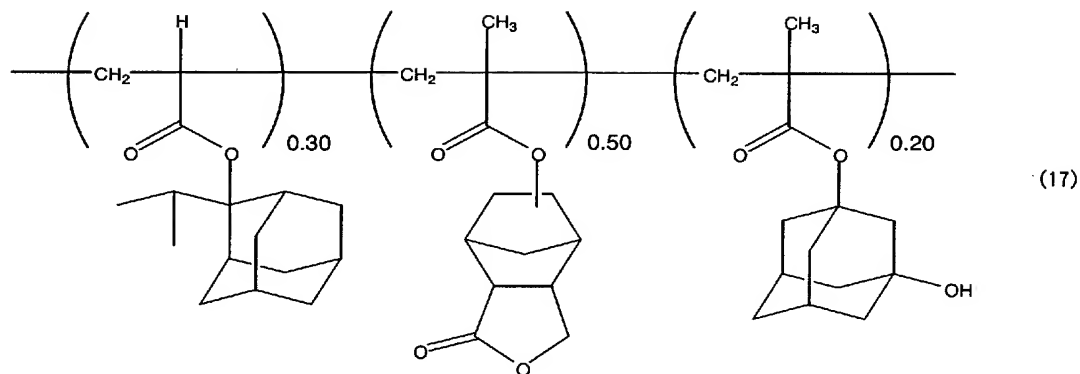
【0103】

[実施例 8] 式(17)で示される共重合体の製造

【0104】

【化 25】

40



10

【0105】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 20.1部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。IPAdA 10.9部、8-または9-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン（以下、OTDMAと表すことがある）9.4部、HAdMA 3.8部、PGMEA 36.2部およびAIBN 0.97部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。

20

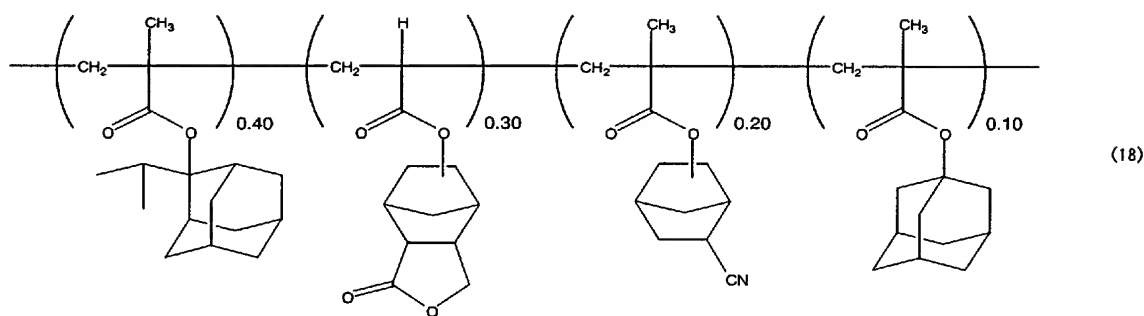
以下、実施例1と同様に操作し、式(17)の共重合体を得た。この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPAdA:OTDMA:HAdMA=30:50:20であった。

【0106】

【実施例9】 式(18)で示される共重合体の製造

【0107】

【化26】



30

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 19.6部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。IPAdMA 11.0部、OTDA 6.9部、CNNMA 3.7部、1-メタクリロイルオキシアダマンタン（以下、AdMAと表すことがある）2.0部、PGMEA 35.3部、DAIBO 5.7部およびn-オクチルメルカプタン 0.15部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(18)の共重合体を得た。

40

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPAdMA:OTDA:CNNMA:AdMA=40:30:20:10であった。

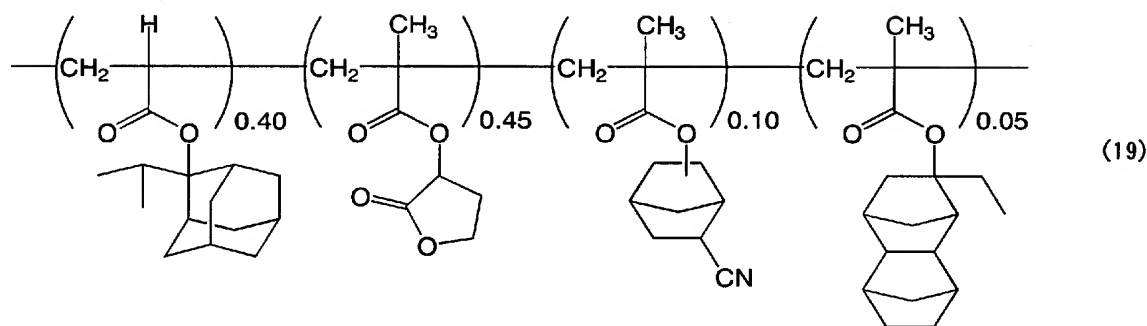
【0108】

50

【実施例 10】 式 (19) で示される共重合体の製造

【0109】

【化 27】



10

【0110】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で P G M E A 18.0 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。I P A d A 11.9 部、G B L M A 6.6 部、C N N M A 1.6 部、4-メタクリロイルオキシ-4-エチルーテトラシクロ [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] ドデカン (以下、E D M A と表すことがある) 1.4 部、P G M E A 32.3 部および A I B N 0.44 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃ で 1 時間保持した。以下、実施例 1 と同様に操作し、式 (19) の共重合体を得た。

20

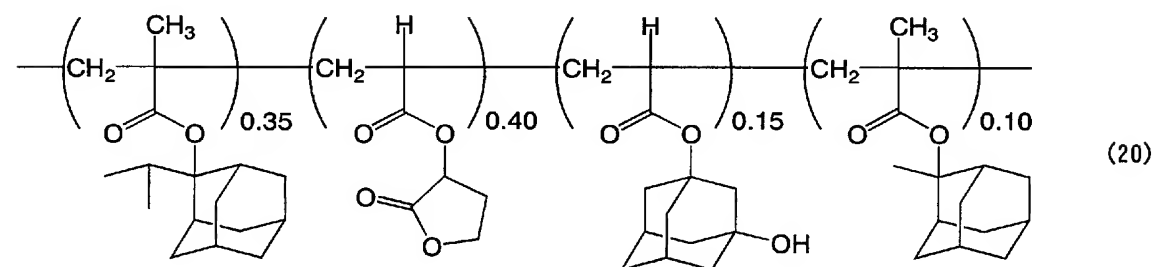
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d A : G B L M A : C N N M A : E D M A = 40 : 45 : 10 : 5 であった。

【0111】

【実施例 11】 式 (20) で示される共重合体の製造

【0112】

【化 28】



30

【0113】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下で P G M E A 19.5 部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を 80℃ に上げた。I P A d M A 9.4 部、O T N A 8.3 部、H A d A 3.3 部、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (以下、M A d M A と表すことがある) 2.3 部、P G M E A 35.1 部および A I B N 0.84 部を混合した単量体溶液を一定速度で 6 時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃ で 1 時間保持した。以下、実施例 1 と同様に操作し、式 (20) の共重合体を得た。

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重合組成比は I P A d M A : O T N A : H A d A : M A d M A = 35 : 40 : 15 : 10 であ

40

50

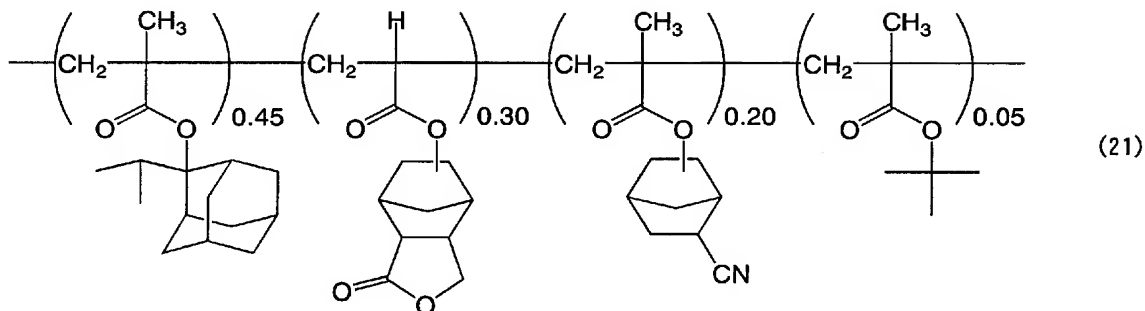
った。

【0114】

〔実施例12〕 式(21)で示される共重合体の製造

【0115】

【化29】



10

【0116】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 19.5部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。IPAdMA 12.1部、OTDA 7.1部、CNNMA 3.7部、tBMA 0.6部、PGMEA 35.1部およびAIBN 0.78部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(21)の共重合体を得た。

20

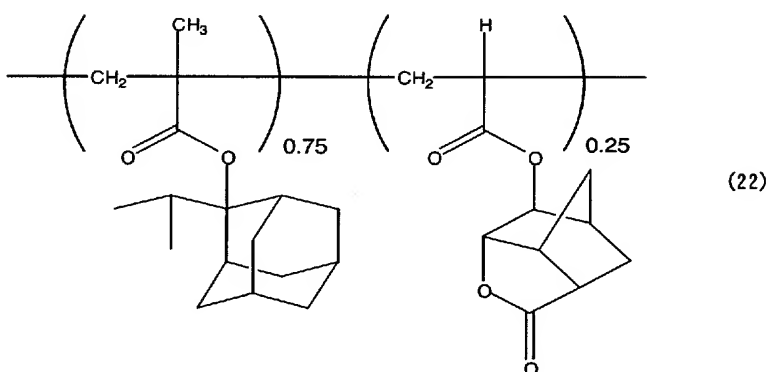
この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合組成比はIPAdMA:OTDA:CNNMA:tBMA=45:30:20:5であった。

【0117】

〔実施例13〕 式(22)で示される共重合体の製造

【0118】

【化30】



30

40

【0119】

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたセパラブルフラスコに、窒素雰囲気下でPGMEA 20.8部を入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。IPAdMA 19.9部、OTNA 5.0部、PGMEA 37.4部およびAIBN 0.53部を混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけてフラスコ中に滴下し、その後、80℃で1時間保持した。以下、実施例1と同様に操作し、式(22)の共重合体を得た。

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表1に示した。平均共重合

50

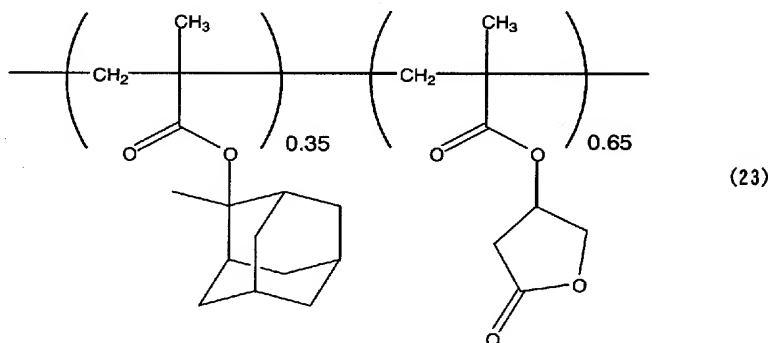
組成比は I P A d M A : O T N M A = 7 5 : 2 5 であった。

【 0 1 2 0 】

[比較例 1] 式 (2 3) で示される共重合体の製造

【 0 1 2 1 】

【 化 3 1 】



10

【 0 1 2 2 】

I P A d M A の代わりに M A d M A 9 . 6 部を用い、A I B N の量を 0 . 3 3 部に変えた 20
 以外は実施例 1 と同様にして式 (2 3) の共重合体を得た。

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重
 組成比は M A d M A : H G B M A = 3 5 : 6 5 であった。

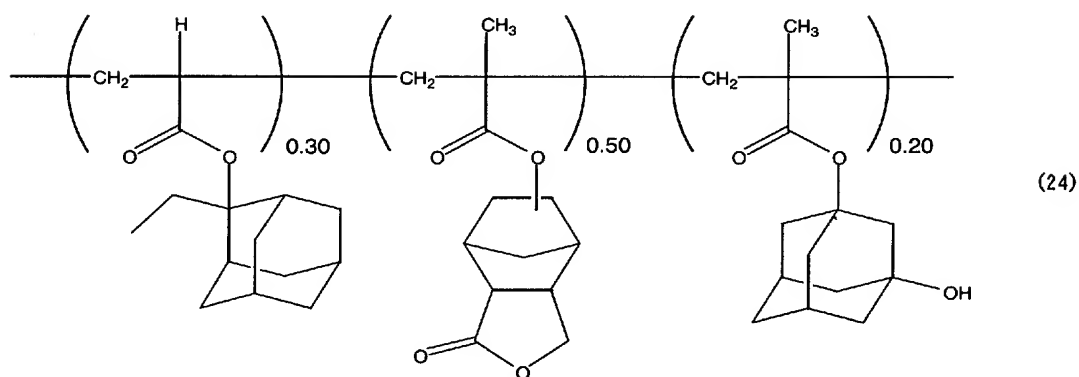
この共重合体は、実施例 1 の共重合体と比較して、有機溶剤への溶解性が劣っていた。ま
 た、この共重合体から調製したレジスト組成物は、実施例 1 の共重合体のレジスト組成物
 と比較して、感度、解像度、およびレジスト溶液中でのマイクロゲル量が増大した。

【 0 1 2 3 】

[比較例 2] 式 (2 4) で示される共重合体の製造

【 0 1 2 4 】

【 化 3 2 】



30

40

【 0 1 2 5 】

I P A d M A の代わりに 2 - アクリロイルオキシ - 2 - エチルアダマンタン (以下、E A
 d A と表すことがある) 9 . 8 部を用いた以外は実施例 1 と同様にして式 (2 4) の共重
 合体を得た。

この共重合体及びレジスト組成物の各物性等を測定した結果を表 1 に示した。平均共重
 組成比は I P A d A : O T D M A : H A d M A = 3 0 : 5 0 : 2 0 であった。

この共重合体は、実施例 8 の共重合体と比較して、有機溶剤への溶解性が劣っていた。ま 50

た、この共重合体から調製したレジスト組成物は、実施例 8 の共重合体のレジスト組成物と比較して、感度、解像度、およびレジスト溶液中でのマイクロゲル量が増大した。

【0126】

【表 1】

	重合体	質量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (mm)	溶剤 溶解性	マイクロゲル量(個)	
							初期値	増加量
実施例 1	(10)	9,800	1.48	5.1	0.14	○	6	<5
実施例 2	(11)	10,600	1.62	4.7	0.14	○	6	7
実施例 3	(12)	11,100	1.51	4.9	0.13	◎	5	<5
実施例 4	(13)	8,700	1.58	4.5	0.13	◎	4	<5
実施例 5	(14)	9,400	1.70	5.0	0.13	◎	8	6
実施例 6	(15)	10,700	1.61	5.2	0.13	◎	5	<5
実施例 7	(16)	11,400	1.85	4.8	0.13	◎	3	<5
実施例 8	(17)	10,100	1.88	4.6	0.13	○	6	<5
実施例 9	(18)	9,300	1.57	4.8	0.13	◎	4	<5
実施例 10	(19)	11,900	1.84	4.7	0.13	◎	5	<5
実施例 11	(20)	10,400	1.91	5.2	0.13	◎	7	6
実施例 12	(21)	12,000	1.75	5.4	0.13	◎	4	<5
実施例 13	(22)	10,900	1.65	4.0	0.14	○	9	12
比較例 1	(23)	10,300	1.50	7.8	0.16	△	9	39
比較例 2	(24)	9,500	1.83	6.9	0.16	△	12	51

10

20

30

40

【0127】

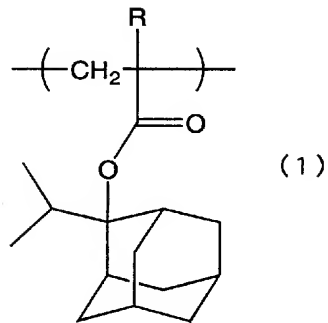
【発明の効果】

以上説明したように、本発明の共重合体は溶剤への溶解性が優れている。また、本発明の製造方法はレジスト組成物に適した樹脂を製造することが可能である。また、本発明のレジスト組成物、特に化学増幅型レジスト組成物は高感度、高解像度であり、溶液中のマイクロゲル量が少ない。また、本発明のパターン形成方法により高感度で高解像度のパターンを安定して形成することが出来る。そのため、本発明のレジスト用共重合体および化学増幅型レジスト組成物は、光リソグラフィーあるいは電子線リソグラフィー、特に ArF エキシマレーザーを使用するリソグラフィーに好適に用いることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 BJ01
 CB14 CB41 CB55 CB56 FA17
 4J100 AJ02R AL08P AL08Q AL08R AM02R AM15R BA03R BA11Q BA16R BA29R
 BA40R BC08R BC09P BC09R BC53Q CA04 CA05 JA38

【要約の続き】



(式(1)中、Rは水素原子またはメチル基を表す。)

重合することにより本発明の共重合体の構成単位となる単量体および重合開始剤を有機溶剤に溶解させた溶液を、重合温度に加熱された有機溶剤中に滴下しながら重合を行う前記共重合体の製造方法。前記共重合体を含有するレジスト組成物。前記レジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程と、250nm以下の波長の光で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを有するパターン形成方法。